

46 05
1905.

LIBRARY
MICHIGAN STATE NORMAL
COLLEGE.

Mi 3.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. Poggendorff, G. und E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 16. HEFT 3.

DER GANZEN REIHE 321. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSbesondere von

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.

(Ausgegeben am 14. März 1905.)

In h a l t.

	Seite
1. Hermann Scholl. Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. II. Teil	417
2. Albert Frank. Versuche zur Ermittlung des Luftwiderstandes, dessen Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Gestalt der Körper	464
3. J. Stark. Über zwei Linienspektra des Quecksilbers	490
4. R. Gans. Zur Elektrodynamik in bewegten Medien	516
5. E. Gummlich. Versuche mit Heuslerschen Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen. (Hierzu Taf. VI, Figg. 1—7.)	535
6. Rudolf Laemmeli. Notizen über die Atomwärme fester Elemente	551
7. K. von Wesendonk. Zur Thermodynamik	558
8. E. Haentzschel. Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten	565
9. Karl Klüpfel. Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen	574
10. Alfred Lotze. Untersuchung eines von Breithaupt und Sohn im Jahre 1903 gebauten Kathetometers	584
11. Fritz Hasenöhrl. Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. Berichtigung	589

Manuskripte sind an den Herausgeber, **Professor Dr. P. Drude**, zu senden. Seine Adresse ist Giessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Als wissenschaftlicher Mitarbeiter

und für redaktionelle Arbeiten wird von einer bedeutenden Firma der Präzisionsmechanik und Elektrotechnik ein Physiker gesucht, der möglichst Universitäts- oder technische Hochschulbildung sowie Werkstattpraxis besitzt und dem gute Kenntnisse der englischen und französischen Sprache zur Verfügung stehen.

Offerten mit *Curriculum vitae* und *Gehaltsanspruch* unter E. L. 30 befördert die Expedition dieser Zeitschrift.





ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 16.

1. Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber; von Hermann Scholl.

(Fortsetzung von p. 237).

II. Teil.

Inhalt: 15. Verfahren zur Isolierung der spezifischen Violettwirkung p. 417. 16. Spektralbereich, in welchem wesentlich nur die spezifische Violettwirkung auftritt p. 421. 17. Einfluß von freiem Jod bei violetter Bestrahlung p. 422. 18. Verhalten des Dunkelwiderstandes nach violetter Belichtung p. 423. 19. ΔV und ΔW im Violett; Abhängigkeit von Lichtstärke etc. p. 427. 20. Die im violetten Lichte entstehenden Elektrizitätsträger dringen in weit größere Tiefen ein als das Licht selbst p. 429. 21. Leitfähigkeitszunahme der violett bestrahlten Oberflächenschicht feuchtem Jodsilbers p. 434. 22. Zerfall des belichteten Jodsilbers in seine Ionen gibt nicht ausreichende Erklärung, weil die Löslichkeitszunahme nicht entfernt parallel der Leitfähigkeiterhöhung steigt p. 437. 23. Ebenso andere elektrolytische Ionen auszuschließen p. 441. 24 und 25. Berechnung einer unteren Grenze für die Beweglichkeit der Lichtenionen im festen Jodsilber p. 443 u. 448. 26. Lichtenionen sind wahrscheinlich freie Elektronen p. 456. 27. Auffassung aller weiteren Vorgänge als Wirkungen der durch Belichtung entstehenden Kathodenstrahlen p. 459. 28. Lichtenionen in dem durch violette Vorbelichtung entstandenen Stoffe p. 461.

15. Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Versuche beschäftigten sich mit Erscheinungen, welche bei Einwirkung von rotem, grünem und blauem Licht auf die Jodsilbermembran zutage traten. Es fand sich, daß die nicht vorbelichtete Membran gegen diese Farben verhältnismäßig unempfindlich war, und daß ihr eine hohe Empfindlichkeit durch violette Bestrahlung erteilt werden konnte; daraus wurde der Schluß gezogen, daß violette Vorbelichtung einen neuen Stoff entstehen läßt, und daß eben dieser und die an ihm stattfindenden Prozesse vorzugsweise maßgebend sind für die Beobachtungsresultate in den genannten Spektralgebieten. Wenn es sich nun im folgenden darum handelt, *die Vorgänge am reinen, unveränderten Jodsilber zu studieren*, so wird man

zweckmäßig die Farbe des einwirkenden Lichtes aus demjenigen Bereich des Spektrums wählen, für den die photoelektrische Empfindlichkeit der Membran durch violette Vorbelichtung möglichst wenig verändert wird, in dem also der andere, im violetten Licht entstehende Stoff nur sehr geringe Empfindlichkeit besitzt; und das ist der Fall für das äußerste sichtbare Violett selbst, von einer Wellenlänge unter $430 \mu\mu$.

Während es gar keine Schwierigkeiten machte, geeignete Filter für die Aussonderung der langwelligen Farben zu finden — es war ja in der Hauptsache nur notwendig, violettes Licht fernzuhalten, und das konnte, wo die angewendeten Farbgläser nicht bereits geeignet absorbierten, leicht durch Einschalten einer dünnen Jodsilberplatte in den Strahlengang erreicht werden — ist es mir nicht gelungen, passende Filter für die violette Strahlung zu finden. Da der wirksame Spektralbereich, wie sich später ergeben wird, sehr schmal ist, darf die Absorption nicht irgend erheblich über die genannte Grenze von $430 \mu\mu$ hinübergreifen, weil dann die zur Beobachtung gelangenden Effekte zu schwach sind; andererseits muß jede Beimengung von weniger brechbarem Licht zu schweren Irrtümern führen, weil dann der Hellwiderstand verhältnismäßig viel zu klein, ΔW also viel zu groß gefunden werden wird. Am vorteilhaftesten würde natürlich ein Filter sein, dessen Absorption komplementär zu derjenigen des Jodsilbers ist; derartiges zu finden ist aber bei dem stark selektiven Charakter der Jodsilberabsorption (vgl. Fig. 4) von vornherein wenig aussichtsreich. Schließlich habe ich denn auch auf Verwendung der „reinen violetten“ Strahlung verzichten müssen, vielmehr einen Komplex benutzt, der bis etwa $445 \mu\mu$ reichte, und dann den Einfluß des vom Jodsilber schwach absorbierten „dunkelblauen“ Spektralbereiches von 430 bis $445 \mu\mu$ besonders kompensiert. Ich kann mir nicht verhehlen, daß durch dieses umständliche Verfahren manche Unsicherheit in die Beobachtung, besonders soweit es sich um die ohnehin sehr geringen Widerstandsänderungen handelt, hineingekommen ist; doch glaube ich, mit so großer Zurückhaltung vorgegangen zu sein, daß die im folgenden für die Wirkung rein violetten Lichtes angegebenen Zahlen als wahrscheinlich etwas zu niedrig angesehen werden dürfen.

Natürlich muß es die erste Aufgabe sein, den Fehler, von dessen Einfluß das Resultat befreit werden soll, möglichst gering zu machen. Als Lichtfilter wurden deshalb in das Strahlenbündel der Bogenlampe eingeschaltet ein „Blauviolettglas“ 447^{III}, 4,8 mm dick und ein „Violettglas“ 452^{III}) von 3,3 mm Stärke, beide vom Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. bezogen. Diese Kombination läßt die kürzeren Wellen, bis etwa 430 $\mu\mu$, verhältnismäßig gut durch; von da ab sinkt die Durchlässigkeit ziemlich schnell, um bei etwa 445 $\mu\mu$ unmerkbar zu werden. Gleichwohl bewirkt der schmale Spektralbereich von 430 bis 445 $\mu\mu$ immer noch eine Widerstandsänderung der Jodsilbermembran, die nach längerer violetter Belichtung das Doppelte bis Dreifache von der im Violetten selbst geschehenen beträgt. Der Fehler ist nun dadurch zu beseitigen, daß man die blaue Strahlung stets in gleicher Intensität auf die Membran einwirken läßt, die violette dagegen zuläßt oder abschließt, d. h. Belichtung und Verdunklung vornimmt durch Entfernen und Wiedereinschieben eines blaudurchlässigen aber violettabSORbierenden Schirmes in den Strahlengang. Als solcher kann nur ein dünnes Jodsilberfilter selbst in Betracht kommen. Aber es ist zu bedenken, daß dessen Einschalten das blaue Licht durch Reflexion schwächt; diese muß also noch kompensiert werden, man hat dafür zu sorgen, daß bereits zu Anfang die blaue Strahlung um ebenso, viel herabgesetzt wird, als es später durch Einschieben des Jodsilberfilters geschieht. Ein Glasplattensatz läßt dies leicht erreichen; die richtige Plattenzahl muß so ausprobiert werden, daß blaue, von violettem Licht befreite Strahlung durch den Glasplattensatz ebenso stark geschwächt wird wie durch das Jodsilberfilter, d. h. daß in beiden Fällen die durchgehende blaue Strahlung den Widerstand einer Membran um das Gleiche vermindert. Bei diesem gegenseitigen Abwagen von Glasplattensatz und Jodsilberfilter wurde die Membran in möglichst wenig violett vorbelichtetem Zustand benutzt, und zwar aus folgendem Grunde. Sicher muß ja das Reflexionsvermögen des Jodsilbers bei Annäherung an den Absorptionsstreifen zunehmen. Nun werden unzweifelhaft in der nicht vorbelichteten

1) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. p. 97. 1901.

Membran die kürzeren Wellen des Strahlungskomplexes 430 bis $445 \mu\mu$ hauptsächlich wirksam sein, weil bei größerer Entfernung vom Absorptionsstreifen die photoelektrische Empfindlichkeit schnell abnimmt; nach kräftiger Vorbelichtung ist das aber nicht mehr der Fall, folglich werden dann die längeren Wellen, weil sie tiefer einzudringen vermögen, von größerem Einfluß auf die Widerstandsänderung sein. Sind also die Reflexionsvermögen von Glasplattensatz und Jodsilberfilter für den ersten Fall einander gleich, so wird im zweiten Fall der Glasplattensatz zu stark reflektieren, mithin wird dann die der reinen violetten Strahlung zugeschriebene Größe ΔW , d. h. die beim Austausch von Glasplattensatz und Jodsilberfilter beobachtete Widerstandsänderung der Membran, etwas kleiner erscheinen als sie wirklich ist. Übrigens kann dieser Fehler nicht bedeutend sein; das beschriebene Verfahren gibt aber die Sicherheit, daß nicht mit zu großem ΔW weiter gerechnet wird.

Die Änderungen von Potential und Widerstand, welche bei dem durch einen Schieber schnell zu bewirkenden Austausch des Glasplattensatzes gegen das Jodsilberfilter beobachtet wurden, sind es also, die unten als durch reine violette Strahlung erzeugt angeführt werden. Der noch mögliche Einwand, daß diese Werte sich anders ergeben haben würden, wenn die in blauem Lichte erzeugten Ionen fehlten, das violette Licht also auf die dunkle und nicht auf die gleichzeitig blau bestrahlte Membran gefallen wäre, ist nicht schwerwiegend. Denn die Konzentration der im Blau gebildeten Ionen ist, wie spätere Versuche zeigen werden, sehr gering; daher fällt für Blau ΔV überhaupt sehr klein aus, während ΔW seinen großen Wert nur dem tiefen Eindringen des Lichtes verdankt. Und wäre der Einwand berechtigt, dann würde er nur bedeuten, daß beim Fehlen der blauen Strahlung die durch Violett verursachte Widerstandsänderung sich etwas größer herausgestellt haben würde, weil dann die gleiche Zunahme der Leitfähigkeit, da der Betrag der letzteren selbst etwas kleiner wäre, verhältnismäßig mehr ausmachen müßte.

Die Plattenzahl des Glassatzes mußte je nach Reinheit und Durchsichtigkeit des Jodsilberfilters¹⁾ zu 6 bis 7 gewählt

1) Zur Erzeugung der Jodsilberfilter wurden dünne, sehr saubere, auf Glas niedergeschlagene Silberspiegel im Joddampf jodiert und mit

werden. Bei Beurteilung der für Violett gefundenen ΔV - und ΔW -Werte ist zu berücksichtigen, daß dieselben zukommen der im Bogenlicht enthaltenen violetten Strahlung, nachdem diese die erwähnten Farbgläser und den Glasplattensatz durchsetzt hat und so auf etwa 12 Proz. der ursprünglichen Stärke gesunken ist.

16. Die spezifische Violettwirkung, d. h. das Vorwiegen derjenigen Prozesse, die am reinen, unveränderten Jodsilber geschehen, beginnt einerseits eben dort, wo die Absorptionskurve des Jodsilbers steil ansteigt, also bei etwa $430 \mu\mu$; sie erstreckt sich auf der anderen Seite zwar etwas, aber nur unbedeutend in den Beginn des ultravioletten Gebietes hinein. Denn ein Woodsches UltraviolettfILTER, das nach Woods¹⁾ Angaben von etwa $370 \mu\mu$ ab durchlässig ist, schneidet bereits die ganze wirksame Strahlung ab; intensives Bogenlicht, das dieses Filter durchsetzt hat, ruft weder merkliche Potential- noch Widerstandsänderungen an der Jodsilbermembran hervor. Somit ist die Wirkung, um die es sich nunmehr handelt, sicher beschränkt auf den Spektralbereich von $430 - 370 \mu\mu$, in dem auch, wie aus Fig. 4 deutlich hervorgeht, das ausgesprochene Absorptionsmaximum des Jodsilbers liegt.

Die Empfindlichkeit der Jodsilbermembranen in diesem Bezirk des Spektrums ist von bemerkenswerter Unveränderlichkeit. Zwar scheint es, daß intensive violette Vorbelichtung die durch violette Strahlung entstehenden Potential- und Widerstandsänderungen ein wenig ansteigen läßt, aber diese Zunahme, wenn sie wirklich, was nicht einmal ganz sicher festgestellt werden konnte, vorhanden ist, überschreitet keinesfalls 10 Proz. Unzweifelhaft also ist der Einfluß, den eine violette Vorbelichtung auf die Violettempfindlichkeit ausübt, von ganz anderer, viel

Canadabalsam und einer zweiten Glasplatte abgedeckt. So präparierte Platten trüben sich auch bei stärkster Bestrahlung nicht, wohl aber werden sie durch violettes Licht, wenn dieses zuerst den Canadabalsam und danach die Jodsilberschicht durchsetzt, wenn also die Lichtstärke an der Berührungsstelle Canadabalsam-Jodsilber noch groß ist, bald schwach bräunlich gefärbt, wahrscheinlich durch Reduktion des Jodsilbers unter dem Einflusse des Harzes. Diese unangenehme Erscheinung bleibt aus, wenn man die Platten umgekehrt benutzt; dann sind diese ausgezeichnet haltbar und unveränderlich.

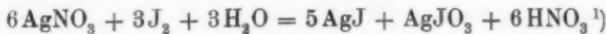
1) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. 4. p. 887. 1903.

geringerer Größenordnung, als dies für die Empfindlichkeit gegen längere Wellen der Fall war. — Andererseits ändert, soweit dies zu erkennen war, grüne Bestrahlung die Violettempfindlichkeit gar nicht; es ergaben sich für die durch violettes Licht hervorgebrachten Widerstandsänderungen vor und nach Einwirkung von intensivem grünen Bogenlicht Werte, deren Unterschiede völlig innerhalb der Beobachtungsfehler bleiben. Man darf also nach alledem annehmen, daß die Violettempfindlichkeit so gut wie ausschließlich Vorgängen zu verdanken ist, die am normalen, unveränderten Jodsilber sich abspielen, daß also der im violetten Licht gebildete Stoff bei diesen Erscheinungen höchstens eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

17. In auffallendem Maße wird aber die Violettempfindlichkeit durch die Anwesenheit von freiem Jod im flüssigen Elektrolyten erhöht. So fand sich, daß nach Ersatz einer jodfreien $n/100$ KJ-Lösung durch solche mit einem Zusat von $n/8000$ J_2 sowohl Potential- wie Widerstandsänderungen bei Einwirkung derselben violetten Strahlung (die optische Absorption in der Jodlösung war natürlich in der früher geschilderten Weise sorgfältig kompensiert) auf etwa den 2,6-fachen Betrag wuchsen; Entfernen des freien Jods stellte sofort wieder geringere Empfindlichkeit her. Schon sehr geringe Mengen von Jod wirken deutlich empfindlichkeitssteigernd ein. Das legt den Gedanken nahe, ob nicht überhaupt die Anwesenheit von Spuren freien Jods erforderlich sei für das Auftreten der photoelektrischen Erscheinungen im Violett.¹⁾ Streng zu beweisen oder zu widerlegen ist diese Vermutung wohl nicht, denn da nach anfangs geschilderten Versuchen die Entbindung von freiem Jod beim Belichten von festem, in wäßrigen Lösungen stehendem Josilber anzunehmen ist, können solche Spuren nicht allgemein von der Membran ferngehalten werden. Verdächtig ist jedenfalls, daß in verdünnter Kalilauge ($n/100$ KOH), in der ja sicher freies Jod nicht bestehen kann, bei kräftiger violetter Belichtung Potential- und Widerstandsänderungen von fast ver-

1) Hier sei daran erinnert, daß trockenes reines Jodsilber, solange nicht freies Jod zugegen ist, durch Belichtung keine erkennbaren Veränderungen erleidet, daß vielmehr die an solchem beobachtete Trübung nur dann eintritt, wenn wenigstens Spuren von Jod anwesend sind. Vgl. H. Scholl, Wied. Ann. 68. p. 149. 1899.

schwindendem Betrage beobachtet wurden; auch in Silbernitratlösung, in welcher das durch Belichtung des Jodsilbers frei werdende Jod gemäß der Reaktion



wenigstens teilweise wieder gebunden wird, sind Potential- und Widerstandsänderungen außerordentlich viel kleiner als in gleichkonzentrierter Jodkalilösung. In reinen KJ-Lösungen, aus denen das freie Jod durch mehrmaliges kräftiges Schütteln mit feinem, gut ausgewaschenem Silberpulver, erhalten durch Reduktion von Silberoxydiammoniaklösungen mittels Formalins, entfernt worden war, traten dagegen unzweifelhaft deutliche Wirkungen auf; diese sind es, die im weiteren als in jodfreien Flüssigkeiten gefunden angegeben sind.

Daß Oxydations- und Reduktionsmittel empfindlichkeitssteigernd bez. -vermindernd wirken, ist nach dem Gesagten einleuchtend; erstere werden die Jodionen zu freiem Jod oxydieren, letztere etwa vorhandenes freies Jod zu Ionen reduzieren. Tatsächlich konnte denn auch nach Zusatz von Salpetersäure oder Eisenchlorid, bez. von Eisensulfat oder, wie schon erwähnt, von Kalilauge die erwartete Änderung der Empfindlichkeit festgestellt werden.

18. Was den zeitlichen Verlauf der bei Belichtung bez. Verdunkelung auftretenden Potentialänderungen angeht, so gilt hier ähnliches, wie für die analogen, im grünen Licht verfolgten Vorgänge; nur tritt bei andauernder Violettbliechtung nicht wie bei Grün eine Abnahme von ΔV hervor. Auch hier sinkt das Potential beim Verdunkeln nicht sofort auf den definitiven Dunkelwert, sondern bedarf dazu in $n/100$ KJ-Lösung bereits mehrerer Minuten (in der ersten halben Minute geschehen etwa 90 Proz. von ΔV), in verdünnteren Lösungen noch längerer Zeit; in $n/100$ KNO_3 wird dasselbe beobachtet wie nach Grünbelichtung: beim Verdunkeln nimmt ΔV langsam ab (in etwa 5 Minuten um die Hälfte der gesamten Änderung), obwohl auch hier der Widerstand in kleinen Bruchteilen einer Sekunde auf den Dunkelwert steigt.

Die Widerstandsänderung ΔW steigt bei dauernder Belichtung aus bereits bekannten Gründen sehr erheblich an,

1) Vgl. O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie 2^a. p. 809. 1894.

solange die Beobachtungsdaten noch nicht von dem fehlerhaften Einfluß der blauen Strahlung befreit sind; aber die Versuche scheinen darauf hinzudeuten, daß dieses Anwachsen auch im rein violetten Licht nicht ganz ausbleiben würde. Die Widerstandsänderung geschieht jeweils momentan, d. h. in Zeiten von höchstens etwa $\frac{1}{100}$ Sekunde; dann ändert sich der Widerstand mit Ausnahme der sogleich zu besprechenden Erscheinung nicht mehr, bez. so langsam, daß er Minuten lang als konstant angesehen werden darf.

Während nach Verdunkeln das Potential der bis dahin belichteten Seite stets, wenn auch langsam, demselben Grenzwert (nämlich dem Potential der dunklen Seite) zustrebt, ist

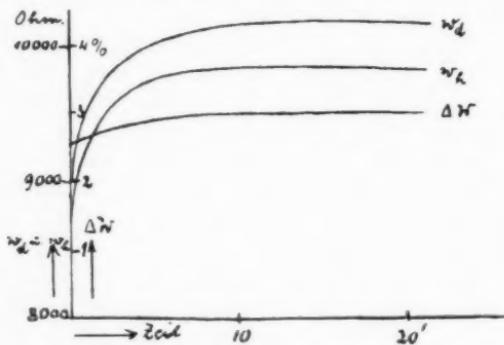


Fig. 11.

Analoges bei Widerstand in diesem Spektralbereich nicht der Fall; bei Verdunkelung kehrt der Widerstand nicht auf den vor der Belichtung vorhandenen Wert zurück, wie das nach grüner Bestrahlung geschah, sondern die im violetten Lichte sich abspielenden Prozesse bewirken eine ganz erhebliche *Abnahme des Dunkelleitvermögens der Membran*, die erst bei andauernder Dunkelheit im Verlauf von mehreren Stunden zurückgeht. Fig. 11 läßt deutlich das Typische dieser Erscheinung erkennen; w_d stellt die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Widerstände der verdunkelten, w_b die der belichteten Membran dar, ΔW ist die Änderung des Widerstandes in Prozent des Dunkelwertes. Nullwert der Zeitskala ist Beginn der violetten Bestrahlung, die auf die Membran kontinuierlich einwirkte bis

auf die wenige Sekunden dauernden Verdunkelungen, die ab und zu notwendig waren zur Bestimmung von w_d .

Wenn nun die violette Bestrahlung noch weiter fortgesetzt wird, bleibt w_d nicht auf dem hohen Wert konstant, sondern es beginnt langsam zu fallen, bis, wie es bereits nach einer Stunde vorkommen kann, der Ausgangswert wieder erreicht und dann überschritten wird; w_h zeigt ähnlichen Verlauf, ΔW bleibt konstant. Dieses ganze, auffallende Verhalten ist ausnahmslos und in allen Lösungen zu beobachten, und zwar, wenigstens in ähnlich ausgesprochener Weise, nur bei violetter Belichtung. In verdünnten KJ-Lösungen scheint die anfängliche Zunahme von w_d , in konzentrierteren die spätere Abnahme deutlicher hervorzutreten.

Wird nun die violette Belichtung zu irgendeiner Zeit unterbrochen, so nimmt während der folgenden Dunkelperiode w_d immer zunächst ab, auch dann, wenn es bereits kleiner geworden ist als zu Anfang der Belichtung; schließlich nähert sich, eventuell also nach Durchlaufen eines Minimums, w_d asymptotisch dem für die ausgedunkelte Membran charakteristischen Werte, und zwar, wie es scheint, im intensiven grünen Licht etwas schneller als im Dunkeln.

Überblickt man das geschilderte Verhalten von w_d bei violetter Belichtung, dann fällt auf, daß in mehrfacher Hinsicht Ähnlichkeit besteht zwischen der Zunahme des Dunkelwiderstandes und der Zunahme der bei roter, grüner und blauer Bestrahlung beobachteten Empfindlichkeit. Man könnte hier nach vermuten, daß zwischen beiden Erscheinungen ein kausaler Zusammenhang besteht, und diese Vermutung würde eine Stütze finden in Versuchen, welche gleichzeitig den Verlauf etwa der Grünempfindlichkeit und von w_d verfolgen. In

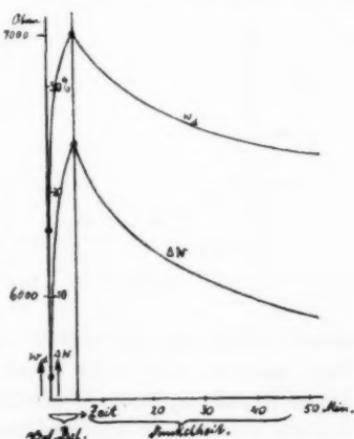


Fig. 12.

Fig. 12 und 13 sind die Ergebnisse solcher Versuche graphisch dargestellt; w_d bedeutet jeweils den Dunkelwiderstand, ΔW die im grünen Bogenlichte entstehende Widerstandsänderung, während auf der Abszissenachse die Zeiten seit Beginn bez. Schluß der violetten Bestrahlung angegeben sind. Letztere erstreckt sich in Fig. 11 über 5 Minuten, in Fig. 12 über fast 2 Stunden. Im ersten Falle scheint deutlich eine Proportionalität zwischen der Zunahme von w_d und derjenigen der Grünempfindlichkeit in den Kurven ausgedrückt zu sein; und eine gewisse Parallelität zwischen beiden Größen ist auch im

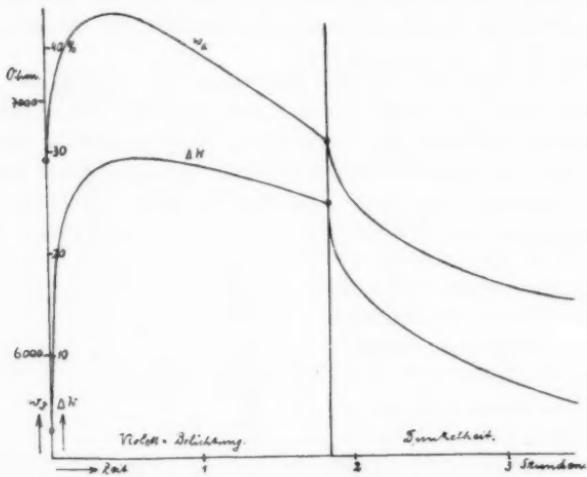


Fig. 13.

zweiten Falle unverkennbar. Aber man bemerkt doch schon hier, und das tritt unter anderen Umständen noch viel stärker hervor, daß w_d nach Durchlaufen eines Maximums bereits nahezu wieder auf den Ausgangswert gesunken ist, während die im grünen Lichte auftretende Widerstandsänderung zwar nicht mehr den maximalen Betrag besitzt, aber gegen diesen doch nur um weniges herabgegangen ist und immer noch das 10-fache beträgt von dem vor der violetten Bestrahlung beobachteten Werte. Die Zunahme von w_d und diejenige der Grünempfindlichkeit über die für die ausgedunkelte Membran

geltenden Werte stehen also sicher nicht in eindeutiger Beziehung zueinander; immerhin ist die Ähnlichkeit im Verhalten beider Größen so auffallend, daß sie am befriedigendsten durch die Annahme einer gemeinsamen Ursache erklärt werden würde. Vermutungen über einen bei violetter Bestrahlung im Jodsilber verlaufenden Prozeß, der die im Innern der Membran vorhandenen Ionen verbraucht und dabei den im langwelligeren Lichte empfindlichen Stoff liefert, können aber vorläufig kaum mehr als willkürlich sein. Andere denkbare Erklärungen für das Verhalten von w_d , die allerdings den parallelen Verlauf

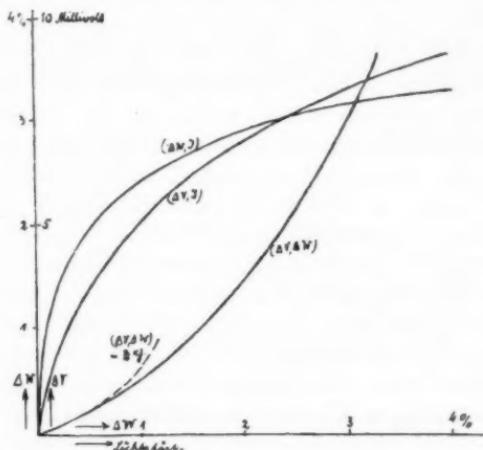


Fig. 14.

Violettbelichtung in $n/100$ KJ; $w_d = 10900$ Ohm; $d = 0,30$ mm.

der Grünempfindlichkeit nicht berücksichtigen, sollen später erwähnt werden.

19. Auch bei violetter Belichtung wurden, wie früher bei grüner Bestrahlung, Kurven aufgenommen, welche die Beziehung zwischen der Intensität des violetten Lichtes und den durch letzteres an der Jodsilbermembran hervorgerufenen Potential- und Widerstandsänderungen ausdrücken. Natürlich sind die nach der beschriebenen Methode für die Wirkung im reinen Violett erhaltenen Werte abhängig von der Dicke des angewendeten Jodsilberfilters; solange dieses nicht alles violette

Licht absorbiert, muß selbstverständlich der als „Dunkelwiderstand“ eingeführte Wert zu klein, somit auch

$$\Delta W = 100 \frac{w_d - w_k}{w_d}$$

zu klein erscheinen. Von einer Dicke der Jodsilberschicht = $700 \mu\mu$ an wurden sowohl ΔV als auch ΔW konstant, also unabhängig von dieser Dicke; die in Fig. 14 und 15 wiedergegebenen Kurven sind mit Jodsilberfiltern der genannten Stärke erhalten. Die Kurven entsprechen einem Zustand der Membran, wie er nach etwa halbstündiger violetter Bestrahlung erreicht ist.

Auch hier zeigt sich sehr frappant, daß in verdünnter KJ-Lösung (Fig. 14) die Effekte wesentlich stärker ausfallen

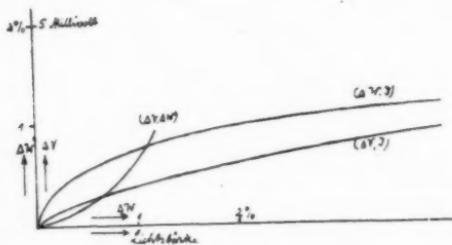


Fig. 15.

Violettbelichtung in $n/10$ KJ; $w_d = 4700$ Ohm; $d = 0,80$ mm.

wie in konzentrierterer (Fig. 15). Die $(\Delta V, \Delta W)$ -Kurven verlaufen nicht mehr ganz geradlinig, sie scheinen etwas konkav gekrümmt zu sein gegen die ΔV -Achse. Für das Verhältnis $\Delta V/\Delta W$, das somit vielleicht etwas, aber jedenfalls nicht stark von der Lichtstärke abhängt, ergeben sich in Flüssigkeiten ganz verschiedener Art auffallend wenig verschiedene Werte; in den $n/100$ Lösungen von KJ, KNO_3 und AgNO_3 wurden Zahlen gefunden, die nicht bedeutend voneinander abweichen, während doch, wie schon früher bemerkt war, die Empfindlichkeiten selbst erheblich verschieden sind. Endlich scheint Jodzusatz zum Elektrolyten den Quotienten $\Delta V/\Delta W$ wenig zu beeinflussen, obwohl durch solchen die Empfindlichkeit leicht auf den dreifachen Betrag gesteigert werden kann.

20. Aus Fig. 14 ist zu erkennen, daß in $\pi/100$ KJ-Lösung die durch rein violette Strahlung von der größten zur Verwendung gekommenen Intensität bewirkte Widerstandsabnahme etwa 3,8 Proz. des Dunkelwiderstandes beträgt bei einer Dicke der Jodsilbermembran von 0,30 mm. Das durch Belichtung erzeugte Leitvermögen, das natürlich in der Oberfläche der Membran, wo die Lichtintensität am größten ist, den höchsten Wert besitzt und von dort nach der Tiefe hin allmählich bis Null sinkt, muß somit in einer Entfernung von der Oberfläche $= 0,30 \cdot 0,033 \cong 0,010$ mm noch recht merkbar sein, da ja der Effekt der Belichtung derselbe ist, als hätte direkter Kurzschluß einer Schicht von dieser Dicke stattgefunden. Rechnet man den mittleren Absorptionskoeffizienten des Jodsilbers für die wirksame Strahlung gemäß Fig. 4 zu nicht weniger als $10 \cdot 10^3$, was um so mehr berechtigt erscheint, als einige sehr helle Emissionslinien des Kohlebogens bei $420 \mu\mu$ liegen, mithin in einer Region, in der k noch höhere Werte besitzt, so ergibt sich die Lichtstärke in einer Tiefe von 0,010 mm zu $e^{-100} = 10^{-48}$ der anfänglichen Intensität. Daß aber so schwache Belichtung noch merklich das Leitvermögen des Jodsilbers zu erhöhen imstande wäre, ist wohl unmöglich; man gewinnt vielmehr den Eindruck, als ob die widerstandsvermindernde Wirkung des Lichtes viel tiefer eindringt als dieses selbst. Und für diesen Schluß sind exakte Belege leicht zu erbringen. Wären nämlich die im Lichte entstehenden Ionen nur am Orte ihrer Erzeugung anzutreffen, d. h. wäre das Leitvermögen allenthalben allein durch die lokale Lichtstärke bedingt, dann müßte man erwarten, daß der oben beschriebene Austausch eines Jodsilberfilters gegen den Glassplattensatz und die dadurch bewirkte Änderung der Intensität des die Membran treffenden Lichtes an der letzteren höchstens eine Widerstandsänderung herbeiführen würde, die zum Dunkelwiderstand in demselben Verhältnisse steht, wie die Dicke des vorgeschalteten Jodsilberfilters zur Dicke der Membran. Denn unter der allerdings noch näher zu prüfenden Voraussetzung, daß die Lichtstärke in der Jodsilbermembran nach demselben zahlenmäßigen Gesetze abfällt wie in den durch Jodieren dünner Silberspiegel erhaltenen Jodsilberfiltern, sowie unter Berücksichtigung des Umstandes, daß unzweifelhaft stets in

der Jodsilbermembran alles violette Licht zur Absorption gelangt, daß also in der von der Lichtquelle abgewandten Grenzschicht der Membran die Intensität der violetten Strahlung immer gleich Null ist, erkennt man leicht, daß durch Austausch des Jodsilberfilters gegen den Glasplattensatz die Kurve der violetten Lichtstärke im Innern der Membran und damit auch die Kurve des Leitvermögens verschoben wird um die Dicke des Jodsilberfilters, und daß demnach eine Schichtdicke von der Stärke des vorgeschalteten Jodsilberfilters aus dem dunkeln in den belichteten Zustand übergeht. Erst wenn man annimmt, daß letzterem ein Leitvermögen entspricht, das als unendlich groß betrachtet werden darf gegen das Dunkelleitvermögen, würde der oben genannte höchste Wert für die Widerstandsänderung zu erwarten sein; im anderen Falle muß sie geringer ausfallen. Diese aus den erwähnten Voraussetzungen sich ergebenden Folgerungen finden indes durchaus keine Bestätigung durch das Experiment: immer ist die beobachtete Widerstandsänderung sehr viel größer als vorstehende Überlegungen höchstens erwarten lassen. Die folgende Zusammenstellung von Zahlenwerten, gewonnen an einer Membran von der Dicke $d = 0,30$ mm in $n/100$ KJ-Lösung läßt dies deutlich erkennen; in der ersten Vertikalreihe stehen die Dicken δ verschiedener Jodsilberfilter, in der zweiten diese Dicken ausgedrückt in Prozent der Membrandicke d , also die Werte $100 \frac{\delta}{d}$, in der dritten die durch Einschalten der Jodsilberfilter in den Strahlengang bewirkten Widerstandsänderungen ΔW , und endlich in der vierten die Quotienten von dritter und zweiter Vertikalreihe.

d mm	$100 \frac{\delta}{d}$ Proz.	ΔW Proz.	$100 \frac{\delta}{d}$
0,00016	0,053	1,4	26
0,00030	0,10	2,0	20
0,00056	0,19	3,2	17
0,00070	0,28	3,8	14

Während also auf Grund der Vorstellung, daß das Leitvermögen des Jodsilbers an allen Stellen der Membran nur bedingt sei durch die dort herrschende Lichtstärke, Widerstandsänderungen erwartet werden müssen, die höchstens den

Wert 100 δ/d erreichen, wird in Wirklichkeit ΔW bis nahe 30 mal so groß gefunden. Es muß also mindestens eine unserer Voraussetzungen falsch sein.

Wie schon betont, ist zunächst zu untersuchen, ob der optische Absorptionskoeffizient des *feuchten* Jodsilbers, wie es in der Membran vorliegt, nicht geringer ist als derjenige des *trockenen* Materials, aus dem die Jodsilberfilter bestehen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Absorptionsvermögen einer dünnen, durch Jodieren eines Silberspiegels erhaltenen Jodsilberschicht bestimmt einmal im trockenen Zustande, und sodann, wenn diese Schicht in einen mit $n/100$ KJ-Lösung gefüllten Spiegelglastrog eintauchte. Nach Berücksichtigung des in beiden Fällen etwas verschiedenen Reflexionsvermögen ergab sich, daß die trockene Schicht 0,523, die feuchte 0,506 des auffallenden Lichtes von der Wellenlänge $422 \mu\mu$ absorbierte; der geringfügige Unterschied darf ungezwungen auf Rechnung der Beobachtungsfehler sowie der Unsicherheit bezüglich der Brechungsexponenten und damit des Reflexionsvermögens von Jodsilber gesetzt werden. Berücksichtigt man weiter, daß die Jodsilbermembran stark trüb ist, zweifellos stärker als das Material des dünnen Jodsilberfilters, so gelangt man zu dem Schlusse, daß in den Membranen die Stärke des violetten Lichtes wahrscheinlich schneller, sicher aber nicht langsamer nach der Tiefe abnimmt als in den vorgeschalteten Filtern. Von dieser Seite her ist also keine Erklärung der auffallenden Größe der ΔW -Werte zu gewinnen.

Aber noch eine andere Möglichkeit ist in Betracht zu ziehen. Es war bisher stillschweigend stets angenommen, daß die „reine Violettwirkung“ den unmittelbaren Einfluß der violetten Strahlung auf Potential und Widerstand der Membran darstellte, und daß der Effekt, den das schwächer absorbierbare blaue Licht auf diese Größen ausübt, konstant sei und somit vermöge des beschriebenen Verfahrens, Austausch von Jodsilberfilter gegen Glasplattensatz, völlig aus den Beobachtungen verschwindet. Aber diese Konstanz der Blauwirkung ist doch nur dann möglich, wenn eben auch die Intensität des blauen Lichtes unverändert bleibt; und das wird, auch die vollkommene Kompensation bezüglich des reflektierten Lichtes in dem mehrfach erwähnten Sinne vorausgesetzt, nur

dann der Fall sein, wenn die Bestrahlung mit rein violettem Lichte nicht langwelliges Licht entstehen läßt, wenn also Jod-silber unter dem Einflusse violetter Bestrahlung nicht zur Fluoreszenz erregt wird. Wäre dies der Fall, dann müßte ΔW zu groß erscheinen, weil nun die vordersten, vom violetten Lichte erreichten Schichten der Membran schwach absorbierte Strahlen emittieren würden, die in erheblichere Tiefe vor-dringen können.

Daß aber solche, durch Fluoreszenz entstehende lang-wellige Strahlung zu der im „rein violetten Licht“ beobachteten Widerstandsänderung, wenn überhaupt, dann jedenfalls in höchst geringem Grade beiträgt, das folgt schon daraus, daß violette Vorbelichtung, durch welche die Widerstandsänderung im blauen Lichte auf mehr als das Dreifache anstieg, das der reinen Violett-wirkung zugeschriebene ΔW kaum merklich, jedenfalls um nicht mehr als etwa 10 Proz. erhöhte. Spricht dies schon durchaus dagegen, daß Fluoreszenz erheblichen Einfluß auf das Resultat haben könnte, so war durch weitere Versuche überhaupt nicht der mindeste Hinweis auf das Vor-handensein einer Fluoreszenz zu erbringen. Zunächst ist im Phosphoroskop an einer durchfeuchteten, violett bestrahlten Jod-silberplatte kein Nachleuchten zu erkennen. Ferner er-scheint eine solche Platte im starken, tief violetten Licht nicht heller als etwa ein gelbliches Papier. Wurde vor den einen Spalt eines Spektrophotometers eine Jod-silberplatte ge-bracht und nunmehr unter Verwendung von intensivem weißen Bogenlicht die Einstellung des Photometers in den verschie-denen Spektralbezirken vorgenommen, dann ergab sich diese Einstellung überall völlig unabhängig davon, ob aus dem weißen Lichte das Violett durch ein eingeschaltetes Jod-silber-filter entfernt war oder nicht, während doch, wenn Fluoreszenz vor-läge, im letzteren Falle die scheinbare Absorption des Jod-silbers im langwiliigen Spektralbereich geringer beobachtet werden müßte. Durch eine kleine Variation konnte dieser Versuch sehr empfindlich gestaltet werden: vor die Lichtquelle wurde ein Blauviolettglass gesetzt, das schon kein Grün mehr hindurchließ; wenn nunmehr das Ablesefernrohr des Photo-meters auf Grün eingestellt wurde, herrschte in *beiden* zu ver-gleichenden Teilen des Gesichtsfeldes völlige Dunkelheit, während

eine geringe Fluoreszenz der Jodsilberplatte durch eine Aufhellung der entsprechenden Fläche des Gesichtsfeldes hätte anzeigen müssen. Alle diese negativen Versuche bestätigen zu dem Schluß, daß durch violette Bestrahlung angeregte Fluoreszenz des Jodsilbers nicht vorliegt.

Es kann somit nicht bezweifelt werden, daß die Wirkung einer violetten Belichtung in Tiefen der Schicht bemerkbar wird, in welche das wirksame Licht selbst nicht mehr gelangen kann. Zur Erklärung dieser Tatsache bieten sich zwei Annahmen dar: entweder vermögen die im violetten Lichte gebildeten Ionen vom Ort ihrer Entstehung in das Innere der Jodsilbermembran hineinzudiffundieren und bis zu ihrer Neutralisation merkliche Wege zurückzulegen; oder der im violetten Lichte entstehende, gegen längerwellige Strahlung empfindliche Stoff verbreitet sich mit derart großer Geschwindigkeit in der Membran, daß seine Konzentration bei gleichzeitiger violetter Bestrahlung größer ist als ohne solche, womit denn das viel tiefer eindringende blaue Licht, dessen Beimischung zum Violett bei all diesen Versuchen ja nicht vermieden werden konnte, es sein würde, welches diese große Widerstandsänderung herbeiführt. Aber gegen die letztere Vorstellung erheben sich sofort starke Bedenken. Dieselbe große Widerstandsänderung ΔW , die als Abnahme beim Zulassen der violetten Strahlung beobachtet wird, tritt ja als Zunahme bei Beseitigung des violetten Lichtes auf, obwohl doch das blaue Licht in derselben Stärke fortwirkt; und die Widerstandseinstellung geschieht wie später noch genauer zu erwähnen sein wird, in Zeiten, die sich nach wenigen hundertstel Sekunden bemessen. Wenn aber so schnell nach Abschluß des violetten Lichtes die Konzentration des blauempfindlichen Stoffs merklich gesunken sein soll, dann ist hierzu eine Diffusionsgeschwindigkeit vorauszusetzen, die wohl kurzerhand als unmöglich bezeichnet werden darf, um so mehr, als die in Betracht kommende Schichtdicke keineswegs gering sein kann, weil ja bei blauer Bestrahlung beträchtliche Widerstandsänderungen nur möglich sind, wenn die affizierte Schicht nicht unbedeutende Dicke besitzt. — Übrigens sei hier an den gelegentlich schon hervorgehobenen Umstand erinnert, der ganz allgemein gegen die Annahme spricht, daß an den der rein violetten Strahlung zugeschriebenen ΔW -Werten blaues Licht

einen merklichen Anteil habe: violette Vorbelichtung der Membran läßt die beobachteten Widerstandsänderungen um höchstens 10 Proz. zunehmen, während die entsprechenden Werte für Blau auf das Dreifache steigen. Man darf also schließen, daß auch bei gänzlichem Fehlen der störenden blauen Strahlung in violettem Lichte von der bei diesen Versuchen benutzten Intensität Widerstandsänderungen von den angeschriebenen Beträgen auftreten würden; dann aber ist an der ersten der oben gegebenen Deutungen festzuhalten, d. h. man hat anzunehmen, daß die im violetten Licht entstehenden Ionen, bevor sie neutralisiert werden, in weit größere Tiefen einzudringen vermögen als das Licht selbst.

21. Von besonderem Interesse mußte es nun sein, das Leitvermögen in der obersten Schicht der Jodsilbermembran, in der noch das violette Licht in voller Stärke zur Wirkung gelangt, kennen zu lernen; es handelte sich also darum, den Widerstand einer sehr dünnen, auf Glas aufgelagerten Jodsilberschicht etwa nach dem von Arrhenius angewandten Verfahren im Dunkeln und in verschiedenfarbigem Lichte zu bestimmen. Auf einer länglichen Glasplatte waren an beiden Enden je 3—4 cm² große Platinbelegungen, die als Elektroden dienen sollten, eingearbeitet; dann wurde auf das Ganze im Wasserstoffvakuum Silber kathodisch aufgestäubt, und der sehr saubere Silberspiegel durch Einwirkung von Joddampf in Jodsilber übergeführt. Die Messung des Widerstandes X der Jodsilberschicht zwischen den beiden Platinelektroden geschah in der Art, daß in den Schließungskreis einer kleinen Akkumulatorenbatterie von etwa 20 Volt eingeschaltet war dieser Widerstand X sowie ein bekannter Drahtwiderstand W , dessen Klemmspannung mit Kompensationsvorrichtung und Elektrometer, ähnlich wie in Fig. 3, bestimmt werden konnte. Solange die Jodsilberschicht trocken war, ergab sich X sowohl im Dunkeln wie bei intensivster Belichtung unermeßbar groß; es entstand also die Aufgabe, die Schicht dauernd mit Wasser bez. verdünnter KJ-Lösung gesättigt zu erhalten, ohne daß ein die ganze Platte bedeckender Flüssigkeitsüberzug allzugut leitenden Kurzschluß zwischen den Platinelektroden herstellte. Aufpressen einer Glasplatte auf die Jodsilberschicht und Auffüllen des zwischen beiden verbleibenden kapillaren Raumes

mit Flüssigkeit führte nicht zum Ziele; der gemessene Widerstand war zu gering und änderte sich deshalb beim Belichten nur höchst unbedeutend. Schließlich gelang folgendes Verfahren. Die Glasplatte mit Platinelektroden und Jodsilberbelegung blieb 2 Tage in $n/100$ KJ eingetaucht; dann wurde sie durch schnelles Abtupfen mit Filtrierpapier von der überschüssigen Flüssigkeit befreit und sofort in einen verschließbaren Spiegelglastrog eingehängt, dessen Boden mit $n/100$ KJ bedeckt war, und dessen Wände ringsum, mit Ausnahme einer kleinen Lücke, durch die das Licht einfallen konnte, angefeuchtetes Filtrierpapier trugen. Der Widerstand X blieb dann längere Zeit ziemlich konstant, wenn für gute Benetzung der Wände Sorge getragen war. Traf nun violettes Licht die Jodsilberschicht, so gab das Elektrometer sofort einen kräftigen Auschlag, aus dem die Zunahme der Stromstärke, also auch, da die Polarisation des Jodsilberwiderstandes wegen der verhältnismäßig großen elektromotorischen Kraft der Stromquelle vernachlässigt werden darf, die Abnahme von X berechnet werden konnte. Es war aufs deutlichste zu erkennen, daß nur eben diejenigen Strahlen, die im Jodsilber stark absorbiert werden, merkliche Widerstandsabnahme herbeiführen; Licht, das ein dünnes Jodsilberfilter passiert hatte, lieferte trotz großer optischer Helligkeit nur höchst unbedeutende und unsichere Elektrometerausschläge. Daher konnte die Zunahme des Leitvermögens auch nur für violette Bestrahlung festgestellt werden; für die in anderen Farben angestellten Versuche sind die Beobachtungsfehler allzu erheblich. Jedenfalls kann kein Zweifel sein, daß die hier beobachteten Erscheinungen nicht thermischen Charakter haben, sondern daß sie auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, wie die Potential- und Widerstandsänderungen an den Jodsilbermembranen.

Das Dunkelleitvermögen des Jodsilbers kann aus diesen Messungen nicht ermittelt werden; denn da durch das Abtupfen die Flüssigkeitshaut auf Jodsilber- und Glasoberfläche keineswegs völlig beseitigt wird, so erscheint X zu klein, somit, wenn aus diesem und den Dimensionen der Jodsilberschicht deren Leitvermögen berechnet wird, letzteres zu groß. Aber diese Größe ergab sich ja schon aus dem Widerstand der Jodsilbermembran und deren Abmessungen; sie wurde oben im

Mittel zu $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}$ gefunden für das in $n/100$ KJ stehende Jodsilber. Die augenblicklich behandelten Versuche lehren dagegen die *Zunahme des Leitvermögens durch Belichtung*; nimmt man an, daß die Abnahme von X allein herbeigeführt werde durch die Abnahme des dem konstanten Widerstand der Flüssigkeitshaut parallel geschalteten Widerstandes der Jodsilberschicht, so läßt sich die Leitfähigkeitszunahme der letzteren leicht berechnen. Es mag betont werden, daß das so für belichtetes Jodsilber erhaltene Leitvermögen einen obren Grenzwert darstellt; denn die im Jodsilber entstehenden Ionen werden ja auch in die Flüssigkeitshaut überreten und auch deren Widerstand verringern; nimmt die Rechnung hierauf keine Rücksicht, so muß das Leitvermögen des Jodsilbers etwas zu groß erscheinen.

Ergebnisse solcher Versuche mögen im folgenden angeführt werden. Hatte die Stromquelle eine elektromotorische Kraft von 16 Volt, so wurde, solange die Jodsilberschicht dunkel war, an dem Widerstand $W = 10^5 \text{ Ohm}$ eine Klemmspannung $e = 0,904 \text{ Volt}$ gemessen; wenn dann violettes Licht in voller Stärke auf die Platte auffiel, gab das Elektrometer einen Ausschlag, aus dem die Zunahme von e um $0,0140 \text{ Volt}$ ermittelt wurde. Hieraus berechnet sich der Widerstand X im Dunkeln zu $1,670 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$, X' bei violetter Bestrahlung zu $1,643 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$; somit wird durch die Belichtung dem ursprünglichen Widerstand X ein neuer Y parallel geschaltet vom Betrage

$$Y = \frac{X \cdot X'}{X - X'} = 101 \cdot 10^6 \text{ Ohm}.$$

Nehmen wir an, daß dieser Widerstand ganz auf Rechnung des im Jodsilber selbst durch Belichtung entstehenden Leitvermögens zu setzen ist, so ergibt sich letzteres bei den Dimensionen der Jodsilberschicht von 5,0 cm Länge, 3,5 cm Breite und $0,60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ Dicke zu

$$\frac{5}{3,5 \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} \cdot 101 \cdot 10^6} = 240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Ohm}^{-1}.$$

Da, wie vorhin erwähnt wurde, das Leitvermögen des Jodsilbers im Dunkeln etwa $5,3 \cdot 10^{-6}$ beträgt, hat durch Einwirkung der benutzten violetten Strahlung eine Zunahme der Leitfähigkeit auf etwa das 40- bis 50-fache stattgefunden.

Die Sättigung der Jodsilberschicht mit Wasser bez. der KJ-Lösung konnte außer in der geschilderten Weise auch dadurch aufrecht erhalten werden, daß die mit der Lösung durchtränkte Platte in Paraffinöl eingetaucht wurde, das ca. eine Woche lang mit $n/100$ KJ-Lösung mehrmals vorsichtig geschüttelt worden war. In diesem Falle waren die gemessenen Widerstände X erheblich größer, die Wasserkontakt trat also mehr zurück. Auch der infolge der violetten Bestrahlung parallel geschaltet zu denkende Widerstand fand sich jetzt etwas größer als vorhin, indessen erschien nun die Jodsilberschicht nicht mehr völlig intakt, sondern stellenweise gelockert und abgebrockelt. Deshalb und weil ohnehin aus schon erwähnten Gründen das aus diesen Versuchen berechnete Leitvermögen als oberer Grenzwert zu betrachten ist, sollen nur die genannten Zahlen Berücksichtigung finden.

Die Lichtstärke in der Jodsilberschicht von $600 \mu\mu$ Dicke ist nun freilich durchaus nicht allenthalben dieselbe; das Leitvermögen wird somit nach der Tiefe abnehmen. Der im vorstehenden berechnete Mittelwert gilt daher nicht für die oberste Schicht; deren spezifischer Widerstand muß etwas geringer sein. Eine genauere Ermittlung des letzteren setzt die Kenntnis der Verteilung des Leitvermögens im Innern der Membran voraus und soll später durchgeführt werden.

22. Es möge nun die Frage nach der *Natur der im violetten Licht gebildeten Ionen* erörtert werden. Zunächst erscheint es am plausibelsten, die Dissoziation des Jodsilbers selbst in Ag^+ und J^- anzunehmen. Nun haben die im letzten Abschnitt beschriebenen Versuche gezeigt, daß durch violette Bestrahlung das Leitvermögen des Jodsilbers auf das 40- bis 50-fache des Dunkelleitvermögens steigt; hatte auch der dort gefundene Wert nur die Bedeutung einer oberen Grenze, so ist keinesfalls anzunehmen, daß der wirkliche Betrag bis zu einer anderen Größenordnung herabgeht. Handelt es sich also bei Einwirkung violetter Strahlung um eine Dissoziation des Jodsilbers selbst, dann muß zweifellos die Konzentration der Ag- und J-Ionen im belichteten Jodsilber ein erhebliches Vielfaches betragen von der im dunklen Jodsilber. Dann aber muß weiter geschlossen werden, daß die Konzentration dieser Ionen in der Flüssigkeit, die mit belichtetem Jodsilber im

Gleichgewicht ist, bei vielfach höheren Werten liegt als für diejenige Lösung, die in bezug auf dunkles Jodsilber gesättigt ist, daß also das *Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers* durch Belichtung bedeutend ansteigt. Dieser Schluß nun kann experimenteller Prüfung unterworfen werden. Leitfähigkeitsbestimmungen der wässrigen Lösung würden allerdings kaum zum Ziele führen; denn da nach dem eingangs dieser Arbeit Mitgeteilten von belichtetem Jodsilber freies Jod abgespalten wird, das, wenn auch in mäßigem Betrage, mit dem Wasser reagiert unter Bildung von Wasserstoffionen, so würde die geringe zu messende Größe stark verschleiert erscheinen durch einen ganz andern Vorgang, dessen rechnerische Berücksichtigung die genaue Kenntnis aller Gleichgewichtskonstanten voraussetzen würde. Ich habe daher eine direkte Ermittlung der Löslichkeit angestrebt. Wenn die Konzentration der Ag- und J-Ionen in der Flüssigkeit an einer violett belichteten Oberfläche des Jodsilbers größer ist als an einer dunkel gehaltenen, so müssen von einer auf Glas niedergeschlagenen Jodsilberschicht, die, in Wasser oder verdünnte KJ-Lösung tauchend, zur Hälfte violett bestrahlt wird, die belichteten Stellen dünner, die dunklen dicker werden, weil von jenen zu diesen, entsprechend den Unterschieden des osmotischen Druckes, ein Überdestillieren des gelösten Jodsilbers stattfindet. Versuche, die von diesem Gesichtspunkte aus angestellt wurden mit dickeren, auf Glasplatten aufsitzenden, in einem mit Wasser oder $n/100$ KJ-Lösung gefüllten Trog stehenden Jodsilberschichten von etwa 700 bis 1000 $\mu\mu$ Stärke, ließen nach halbstündiger Belichtung an den bestrahlten Stellen zwar deutliche Änderungen der Interferenzfarben im reflektierten Lichte erkennen, aber diese zeigten nicht eine Dickenabnahme, sondern eine Zunahme an. Eine Erklärung für das unerwartete Resultat darf wohl gesucht werden in der Annahme, daß es sich hier um ein Aufquellen des belichteten Jodsilbers handelt, um eine beginnende Trübung, wie sie an trocknen Jodsilberschichten beim Belichten in Luft bekannt ist.¹⁾ Diese Erscheinung, welche die gegenwärtig gesuchte Dickenänderung völlig verdecken muß, wird, da sie zweifellos ein Volumphänomen ist, dadurch zurück-

1) Vgl. H. Scholl, I. c.

gedrängt werden können, daß der Jodsilberschicht eine geringe Dicke gegeben wird; von letzterer kann ja die durch Löslichkeitszunahme an den bestrahlten Stellen verursachte Dickenänderung, als eine reine Oberflächenerscheinung, nicht abhängen, solange man nicht etwa in die Nähe molekularer Dimensionen herabgeht. In der Tat blieb denn auch die Aufquellung an den belichteten Teilen aus, als die Dicke der Schicht geringer, etwa 200 bis 300 $\mu\mu$ gewählt war; aber das Umgekehrte, ein Dünnerwerden dort, wo das Licht gewirkt hatte, konnte auch nach einstündiger Bestrahlung nicht erkannt werden. Nun ist freilich wegen der überhaupt geringen Löslichkeit des Jodsilbers in Wasser der Versuch in dieser Form wenig empfindlich; es hätte doch schon sehr bedeutender Zunahme der Löslichkeit bedurft, wenn dieselbe unter den geschilderten Umständen zutage treten sollte. Ganz erheblich muß offenbar die Empfindlichkeit gesteigert werden, wenn die Belichtung nicht in Wasser, sondern in solchen Lösungen geschieht, die beträchtlichere Mengen von Jodsilber gelöst enthalten; denn nimmt die Sättigungskonzentration der Ag- und J-Ionen zu, so muß ein Entsprechendes auch für die Konzentration des komplexen Salzes gelten, wenn nur, was wohl ohne Zweifel anzunehmen ist, die Gleichgewichtskonstante, die das Verhältnis beider Konzentrationen zueinander regelt, durch die Belichtung keine Änderung erfährt. Neue Versuche wurden deshalb in konzentrierteren, mit Jodsilber im Dunkeln gesättigten Lösungen von KJ angestellt. Dabei fand sich, daß starke Lösungen nicht benutzt werden können, weil in solchen die eingetauchte Jodsilberschicht, auch im Dunkeln, alsbald völlig trüb wird; deshalb wurde die Konzentration zu 0,5 norm. gewählt. Die Gesamtmenge des in solcher Flüssigkeit gelösten Jodsilbers war leicht durch Titrieren mit Silbernitratlösung von bekannter Konzentration bis zu eben nicht verschwindender Trübung zu ermitteln; sie ergab sich zu 0,33 g AgJ im Liter. In einen mit dieser Lösung gefüllten Glastrog wurde nun eine auf Glas aufsitzende Jodsilberschicht von etwa 300 $\mu\mu$ Dicke gebracht und nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln 1 Stunde lang mit intensivem violetten Lichte zur Hälfte bestrahlt. Nach dieser Behandlung war gar kein Unterschied zwischen den belichteten und den dunkel gehaltenen Teilen der

Platte zu bemerken, obwohl unzweifelhaft beiderseits von der scharfen Belichtungsgrenze ein Dickenunterschied von ca. 15 Proz. leicht und sicher an einer Verschiedenheit der Interferenzfarben sowie an einer Verschiebung des Interferenzstreifens im Spektrum des reflektierten Lichtes hätte erkannt werden müssen. Daß nicht etwa eine durch größere Löslichkeit herbeigeführte Dickenabnahme der belichteten Stelle gerade kompensiert wurde durch die oben besprochene Aufquellungserscheinung, folgt daraus, daß nachher dieselbe Platte 1 Stunde lang in reinem Wasser belichtet werden konnte, ohne daß diese Aufquellung hervortrat. Wenn also an der belichteten Hälfte überhaupt Auflösung von Jodsilber stattgefunden hat, so ist die Dicke der gelösten Schicht sicher geringer als $0,15 \cdot 300 = 45 \mu\text{m}$. Pro cm^2 Oberfläche der AgJ-Schicht ist das gelöste Gewicht somit kleiner als $45 \cdot 10^{-7} \cdot 6 = 27 \cdot 10^{-6} \text{ g}$, das spez. Gew. des AgJ = 6 gesetzt. Nimmt man nun an, daß nach Verlauf von einer Stunde die Sättigungskonzentration erreicht ist für eine Flüssigkeitsschicht von mindestens 0,5 cm Dicke, so verteilt sich das eben berechnete AgJ-Gewicht auf ein Flüssigkeitsvolum von $0,5 \text{ cm}^3$; es hat somit der AgJ-Gehalt der mit belichtetem Jodsilber im Gleichgewicht stehenden Lösung pro Liter um höchstens $2000 \cdot 27 \cdot 10^{-6} = 54 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ zugenommen. Da der ursprüngliche Gehalt $330 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ pro Liter betrug, ist also infolge der Belichtung die Konzentration des Jodsilbers höchstens auf das $(1 + 54/330) = 1,16$ -fache gestiegen. *Die Löslichkeit des intensiv violett belichteten Jodsilbers ist somit, wenn überhaupt, dann höchstens 15 bis 20 Proz. größer als die des dunklen Salzes.*

Nun waren allerdings die Versuche über die Leitfähigkeitszunahme angestellt an Jodsilber, das mit $n/100$ KJ-Lösung gesättigt war, während bei den Löslichkeitsversuchen das in 0,5 norm. KJ-Lösung stehende Salz verwendet wurde. Aus den Fig. 14 und 15 ist deutlich zu erkennen, daß ΔW und somit auch die verhältnismäßige Zunahme des Leitvermögens um so kleiner wird, je konzentrierter die KJ-Lösung ist, welche die Membran durchdringt; danach muß also geschlossen werden, daß die Leitfähigkeitszunahme einer mit 0,5 norm. KJ-Lösung durchtränkten Jodsilberschicht bei weitem nicht, wie es bei Durchdringung des Jodsilbers mit $n/100$ KJ-Lösung

der Fall war, durch violette Belichtung auf den 40- bis 50-fachen Betrag des Dunkelwertes steigen würde. Indes dies liegt offenbar daran, daß in der konzentrierten Lösung das von andern Ionen als denen des Jodsilbers herrührende Dunkelheitvermögen bereits sehr groß ist; daher muß jetzt unzweifelhaft, auch wenn die Dissoziation des Jodsilbers in eben dem Maße zunimmt, wie das bei der mit $n/100$ KJ-Lösung durchtränkten Schicht der Fall war, die verhältnismäßige Leitfähigkeitszunahme viel geringer ausfallen. Man wird also an der Annahme festhalten können — und nichts spricht gegen eine solche — daß, wenn es sich bei Belichtung wirklich um einen Zerfall von Jodsilber selbst handelt, dessen Dissoziationsgrad nur von der Intensität der einwirkenden violetten Strahlung, nicht aber von Art und Stärke der gelösten Flüssigkeit abhängt. Dann aber erscheint es als ein nicht zu beseitigender Widerspruch, daß einerseits die Dissoziation im violetten Lichte um ein Vielfaches größer ist als im Dunkeln, während andererseits die Löslichkeit des Jodsilbers gar nicht oder nur ganz minimal ansteigt. Die Vorstellung, von der diese Überlegungen ausgehen, daß nämlich die Zunahme des Leitvermögens bei violetter Bestrahlung bedingt sei durch einen Zerfall des Jodsilbers selbst in seine Ionen, muß also wohl, als mit den Versuchsergebnissen unvereinbar, fallen gelassen werden.

23. Können es nicht die Ionen des Jodsilbers selbst sein, welche die bei violetter Bestrahlung beobachtete Widerstandsabnahme bewirken, dann kommen, falls es sich überhaupt um gewöhnliche, elektrolytische Ionen handelt, nur diejenigen der im Jodsilber gelösten Stoffe, also des Wassers und der in der Lösung enthaltenen Salze KJ etc. in Betracht; man hätte sich etwa vorzustellen, daß im Lichte das Gleichgewicht zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Anteil dieser Stoffe zugunsten des ersten verschoben wird, d. h. daß in bezug auf das Gelöste die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels zunimmt.

Die erwähnte Anschauung scheint insofern fruchtbar zu sein, als sie eine Erklärung der auffallenden Zunahme des Dunkelwiderstandes nach violetter Belichtung ermöglichen könnte. Wenn nämlich die im Jodsilber gelösten Stoffe, deren Dissoziation im Dunkeln gering, aber endlich anzunehmen ist,

im Lichte stärker dissoziiert sind, so wird das im Dunkeln hergestellte Gleichgewicht durch Bestrahlung gestört: Die neu gebildeten Ionen werden aus den belichteten Teilen der Jodsilbermembran in die tiefer gelegenen dunklen Partien sowie in die Flüssigkeit hineindiffundieren müssen, so daß eine Verarmung der vorderen Membranschichten an gelöstem Stoffe und damit eine Zunahme von deren Dunkelwiderstand resultiert. — Eine Stütze für die angedeutete Vorstellung könnte man auch in der Tatsache erblicken, daß das Dunkelleitvermögen der Membran durchaus nicht dem Leitvermögen der durchdringenden Flüssigkeit proportional ist, vielmehr in konzentrierteren Lösungen verhältnismäßig viel zu klein ausfällt. Das deutet doch, da wenigstens im Dunkeln an der elektrolytischen Natur der Leitung nicht zu zweifeln ist, entschieden auf einen sehr geringen Dissoziationsgrad für die im Jodsilber gelösten Stoffe hin; und daher ist es möglich, daß Zunahme der dissoziierenden Kraft des Jodsilbers durch violette Belichtung das Leitvermögen so außerordentlich zu steigern vermag.

Aber nach allem, was man über die dissoziierende Kraft von Lösungsmitteln weiß, ist anzunehmen, daß dieselbe sich nicht nur bezüglich etwaiger gelöster Stoffe, sondern auch des Lösungsmittels selbst äußert: ein Lösungsmittel, in welchem gelöste Körper stark dissoziiert sind, pflegt auch selbst merklich elektrolytisch zerfallen zu sein.¹⁾ Von diesem Gesichtspunkte erscheint der vorhin besprochene Erklärungsversuch wenig befriedigend; wollte man auch den Hauptanteil an dem Leitvermögen der Jodsilbermembranen den Ionen der gelösten Stoffe zuschreiben, immer müßte man doch erwarten, daß eine durch violette Bestrahlung bewirkte und auf Zunahme der dissoziierenden Kraft des Jodsilbers zurückzuführende Vergrößerung der Konzentration dieser Ionen Hand in Hand gehen werde mit einem entsprechenden Wachsen des wenn an sich auch höchst geringfügigen Zerfalls von Jodsilber selbst. Dann aber sollte doch dessen Löslichkeit in ähnlicher Weise ansteigen; und das ist nach den mitgeteilten Versuchen ganz sicher nicht der Fall. Die Schwierigkeiten, die im vorigen Abschnitt erörtert wurden, sind also keineswegs beseitigt.

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie, **46**. p. 103. 1903.

24. Der Widerspruch, der zwischen der großen Leitfähigkeitszunahme und der geringen Löslichkeitserhöhung des Jodsilbers im violetten Lichte besteht, scheint unvermeidlich, solange man an der elektrolytischen Natur der im Lichte gebildeten Ionen festhält; er würde offenbar verschwinden durch die Annahme, daß die bei Bestrahlung auftretenden Elektrizitätsträger freie Elektronen sind. Aber man wird diese Hypothese nur dann für diskutabel halten, wenn sich eine positive Stütze für dieselbe beibringen läßt. Eine solche darf man nun wohl erblicken in den Ergebnissen des *Versuches, die Beweglichkeit der Lichtionen zu ermitteln* unter der Annahme, daß dieselben elektrolytischer Natur seien; ausgehend von einigen, zwar nicht streng beweisbaren, aber doch plausibeln Voraussetzungen kann man einen Wert errechnen, von dem sich sagen läßt, daß er kleiner sein muß als die mittlere Beweglichkeit der im Lichte gebildeten Ionen. Die Grundlage für diese Betrachtungen ist die folgende. In einem früheren Abschnitte konnte gezeigt werden, daß die Lichtionen, bevor sie neutralisiert werden, etwa 20—30 mal so tief in die Membran eindringen als das Licht selbst; die Verteilung der Ionenkonzentration, also auch der Leitfähigkeit, kann somit nur in ganz untergeordnetem Grade abhängig sein von der Eindringungstiefe des violetten Lichtes, vielmehr werden hier nahe ausschließlich maßgebende Bedeutung haben die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen sowie die Schnelligkeit, mit der dieselben neutralisiert oder in anderer Weise vernichtet werden. Es wird daher gerechtfertigt sein, die Berechnungen zu begründen auf der Vorstellung, daß die Bildung der Ionen durch violette Bestrahlung nur stattfinde in einer unendlich dünnen, oberflächlichen Schicht der Jodsilbermembran, und daß von deren Oberfläche nach tiefer gelegenen Schichten hin die Konzentration beim stationären Gleichgewicht stetig abnehme gemäß einem Gesetze, daß nur die beiden genannten Faktoren berücksichtigt. Die genauere Formulierung dieses Gesetzes erfordert bestimmte Annahmen über die Art der im Lichte stattfindenden Dissoziation: dieselbe habe binären Charakter und liefere je ein einwertiges Anion und Kation; deren Konzentrationen müssen dann allenthalben einander gleich sein.

Nach diesen Festsetzungen ist es leicht, die Art der Ver-

teilung des Leitvermögens anzugeben. Die Äquivalentkonzentration c je eines der im Lichte gebildeten Ionen, ausgedrückt in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter, ist offenbar eine Funktion von Ort und Zeit; bei gleichmäßiger Bestrahlung der einen Grenzfläche der Jodsilbermembran kommt von den drei Raumrichtungen nur die eine x senkrecht zur Plattenoberfläche in Betracht. Somit ist $c = f(x, t)$. In einem im Innern der Jodsilbermembran mit seiner Achse der X -Richtung parallel gelegenen zylindrischen Volumelement, dessen Entfernung von der bestrahlten Grenzfläche x , dessen Höhe dx und dessen Querschnitt 1 sei, wird während der Zeit dt , wenn D die Diffusionskonstante bedeutet, die Konzentration c der Ionen durch Diffusion zunehmen um $D(\partial^2 c / \partial x^2) dt$, während sie gleichzeitig infolge des Zusammentretens der Ionen zum undissoziierten Stoffe verringert wird um $\alpha c^2 dt$. Die letztere Beziehung wird nur dann exakt gelten, wenn die im Licht gebildeten Ionen in der unbelichteten Membran nicht bereits in geringerer Konzentration vorhanden waren; wäre das wohl der Fall, dann würde ein komplizierterer Ausdruck einzusetzen sein, der auch die Konzentration des undissozierten Stoffs und dessen Zerfall im Dunkeln zu berücksichtigen hätte. Das Problem würde dann, da mehrere unbekannte Größen einzuführen wären, nicht lösbar sein; mit Rücksicht hierauf sowie auf den Umstand, daß das Leitvermögen der belichteten Schichten ganz erheblich größer ist als dasjenige der dunkeln, soll die Rechnung unter der erwähnten vereinfachenden Annahme durchgeführt werden; erhebliche Fehler sind dabei nicht zu befürchten. Bemerkt möge sein, daß dann, wenn eine der im Lichte gebildeten Ionengattungen schon in der dunklen Membran in erheblicher Konzentration vorhanden ist, die Konzentrationsabnahme infolge des Zusammentretens der Ionen besser $= \alpha c dt$ zu setzen wäre; die unter dieser Voraussetzung durchgeführte Rechnung liefert aber sehr nahe denselben Wert für die Beweglichkeit, wie er sich für die oben festgesetzte Annahme ergeben wird.

Die Differentialgleichung, der die Konzentration folgt, lautet also:

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c^2.$$

Nach Nernst¹⁾ ist für Elektrolyte die Diffusionskonstante, d. h. die durch das Konzentrationsgefälle 1 in einem Tag durch die Querschnittseinheit getriebene Stoffmenge bei 18°

$$D' = 0,0485 \frac{u v}{u + v},$$

wo u und v die Beweglichkeiten von Anion und Kation bedeuten, ausgedrückt in solcher Einheit, daß ihre Summe das Äquivalentleitvermögen, bezogen also auf die pro cm³ angegebene Äquivalentkonzentration, ergibt. Wird als Zeiteinheit die Sekunde gewählt, so ist demnach die Diffusionskonstante D zu setzen

$$D = \frac{0,0485}{24 \cdot 60 \cdot 60} \frac{u v}{u + v} = 5,2 \cdot 10^{-7} \frac{u v}{u + v}.$$

Nun sei $u = m v$, wo $m \geqslant 1$. Dann ist $u v = m v^2$ und $u + v = (m + 1)v$, somit

$$\frac{u v}{u + v} = \frac{m}{m + 1} v = \frac{m}{(m + 1)^2} (u + v) = \frac{u + v}{m + \frac{1}{m} + 2}$$

oder, da $(m + 1/m) \geq 2$

$$\frac{u v}{u + v} \leq \frac{u + v}{4},$$

also etwa

$$\frac{u v}{u + v} = \varrho \frac{u + v}{4}$$

wo $\varrho \leq 1$. Mithin wird

$$(2) \quad D = 5,2 \cdot 10^{-7} \varrho \frac{u + v}{4} = 1,30 \cdot 10^{-7} \varrho A,$$

wenn $u + v = A = \text{Äquivalentleitvermögen}$.

Folglich entsteht aus (1)

$$A \frac{\partial c}{\partial t} = 1,30 \cdot 10^{-7} \varrho A^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{a}{A} A^2 c^2,$$

oder, da $A c = \lambda = \text{spezifisches Leitvermögen}$

$$(3) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial t} = 1,30 \cdot 10^{-7} \varrho A \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} - \frac{a}{A} \lambda^2.$$

Beim stationären Belichtungszustand ist $\partial \lambda / \partial t = 0$, folglich wenn

$$(4) \quad p^2 = \frac{10^{-7}}{1,30} \cdot \frac{a}{\varrho A^2},$$

$$(5) \quad \frac{d^2 \lambda}{d x^2} = p^2 \lambda^2$$

1) W. Nernst, Theoret. Chemie 4. Aufl. 1903. p. 370.

mit den Grenzbestimmungen:

$$\lambda = \lambda_0 \text{ für } x = 0$$

und

$$\lambda = 0 \text{ sowie } \frac{d\lambda}{dx} = 0 \text{ für } x = \infty.$$

Diesem System von Bedingungsgleichungen wird, wovon man sich durch Differenzieren leicht überzeugt, genügt durch die Funktion

$$(6) \quad \lambda = \left(\frac{2r}{2 + qr x} \right)^2,$$

worin bedeutet

$$r = \sqrt{\lambda_0} \quad \text{und} \quad q = \sqrt{2/3} \cdot p.$$

Somit ist λ für jedes x angebar, wenn die beiden Größen r und q bekannt sind; deren Bestimmung erfordert also zwei voneinander unabhängige Beobachtungen.

Das gesamte, an irgendeiner Stelle der Jodsilberschicht vorhandene Leitvermögen ist die Summe aus dem Anteil l , der von den auch im Dunkeln beständigen Ionen herrührt, und dem durch Belichtung auftretenden Wert von λ , ist also gleich $(l + \lambda)$. Mithin ist der Betrag, den die in der Tiefe x befindliche Schicht von der Dicke dx zum Gesamtbetrag des Hellwiderstandes W_h der Membran leistet

$$dW_h = \frac{1}{F} \frac{dx}{l + \lambda},$$

wenn F den Querschnitt der bestrahlten Membran bedeutet. Daraus entsteht nach einigen Umformungen

$$dW_h = \frac{dx}{Fs^2} \left[1 - \frac{1}{1 + \left[\frac{s}{2r} (2 + qr x) \right]^2} \right],$$

wo $s = \sqrt{l}$. Demnach ist, wenn die Dicke der Membran $= \delta$

$$W_h = \frac{\delta}{Fs^2} - \frac{2}{Fq s^3} \int_{s/r}^{s(2+qr x)/2r} \frac{dy}{1+y^2},$$

oder, da $\delta/Fs^2 = W_d$

$$W_d - W_h = \frac{2}{Fq s^3} \left(\operatorname{arc tg} \left[\frac{s}{2r} (2 + qr \delta) \right] - \operatorname{arc tg} \frac{s}{r} \right).$$

Daraus folgt also für die verhältnismäßige Widerstandsänderung

ΔW in Prozent des Dunkelwiderstandes, deren Zahlenwert ja experimentell bestimmt wurde

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta W = 100 \frac{W_d - W_h}{W_h} \\ = \frac{200}{q s \delta} \left(\operatorname{arc} \operatorname{tg} \left[\frac{s}{2r} (2 + q r \delta) \right] - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{s}{r} \right). \end{array} \right.$$

Eine zweite Beziehung liefert der Versuch betreffend die bei Belichtung entstehende Widerstandsänderung von dünnen, auf Glas aufsitzenden Jodsilberschichten, von dem oben (20) die Rede war; in diesem Fall ist offenbar das Integral über alle bei Belichtung auftretenden Leitvermögen sämtlicher parallel geschalteter Elementarschichten der Jodsilberhaut, also die Größe

$$\int_0^d \frac{B}{L} \lambda dx,$$

wo L die Länge der Jodsilberschicht auf der Glasunterlage, gemessen zwischen den Elektroden, B der Breite der Schicht und d deren Dicke bedeutet, gleich zu setzen dem Reziproken desjenigen Widerstandes Y , der zum ursprünglichen, bei Dunkelheit beobachteten Widerstand X parallel geschaltet zu denken ist, damit der Hellwiderstand X' resultiere. Es ist also

$$\frac{1}{Y} = \int_0^d \frac{B}{L} \lambda dx = \frac{B}{L} 4 r^2 \int_0^d \frac{dx}{(2 + q r x)^2},$$

folglich

$$(8) \quad Y = \frac{L}{B} \frac{2 + q r d}{2 r^2 d}.$$

Aus (7) und (8) sind q und r zu berechnen, am besten in der Weise, daß zunächst in (8) $q r d$ gegen 2 vernachlässigt und dann ein angenäherter Wert für r ermittelt wird, dessen Einführung in (7) einen Näherungswert für q liefert, mit dem die Rechnung zu wiederholen ist.

Zur zahlenmäßigen Bestimmung von q und r sind folgende Versuchsdaten benutzt worden, welche sich auf Jodsilberplatten beziehen, die von $n/100$ KJ-Lösung durchdrungen sind;

für (7): $\Delta W = 3,3$ Proz., $\delta = 0,030$ cm, $s = 2,31 \cdot 10^{-3}$ Ohm $^{-1/2}$ cm $^{-1/2}$;

für (8): wenn vor die Lampe dieselben Filter (Violettglas, Glasplattensatz etc.) eingeschaltet wurden wie im vorigen Fall, die wirksame Lichtstärke also beide Male gleich war:

$$Y = 410 \cdot 10^6 \text{ Ohm}, \quad L = 5,0 \text{ cm}, \quad B = 3,5 \text{ cm}, \quad d = 0,60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}.$$

Aus diesen Größen berechnet sich

$$(9) \quad r = 8,70 \cdot 10^{-3}, \quad q = 1,13 \cdot 10^6.$$

Betont sei, daß der berechnete Wert von r aus zwei Gründen zu groß sein muß. Voraussetzung mußte ja sein, daß die Abnahme des Leitvermögens nach der Tiefe hin in den beiden angezogenen Fällen dieselbe sei. Demgegenüber ist leicht zu erkennen, daß bei der dünnen auf Glas aufsitzenden Jodsilberschicht, von deren Rückseite die hindurchdiffundierten Ionen nicht wegdiffundieren können, das Konzentrationsgefälle ein kleineres ist als in der dicken Membran, und daß deshalb in ersterer Y verhältnismäßig zu klein gemessen, also r zu groß berechnet wurde; doch dürfte dieser Fehler von geringer Bedeutung sein. Schwerer könnte wohl der Umstand ins Gewicht fallen, daß das Austreten der Lichtionen aus der Oberfläche der belichteten Membran in die umgebende Flüssigkeit nicht berücksichtigt werden kann; würde das geschehen, so würde für r in (7) ein geringerer Wert einzuführen sein als er sich aus (8) ergibt. Wenn aber r kleiner wird, dann muß auch q kleiner werden, damit die Gleichungen erfüllt bleiben; dem berechneten Wert von q kommt somit die Bedeutung eines oberen Grenzwertes zu. Also wird, da

$$q = \sqrt{\frac{2}{3} \cdot p} \quad \text{und} \quad p^2 = \frac{10^7}{1,30} \cdot \frac{\alpha}{\varrho A^2}$$

gesetzt war,

$$\frac{\alpha}{\varrho A^2} < 2,50 \cdot 10^5,$$

oder da $\varrho \leqq 1$,

$$(10) \quad \frac{\alpha}{A^2} < 2,50 \cdot 10^5.$$

25. Eine zweite zahlenmäßige Beziehung zwischen α und A , welche in Verbindung mit der eben ermittelten die Isolierung beider Größen ermöglicht, läßt sich gewinnen aus der Geschwindigkeit, mit welcher die Jodsilbermembran nach Be-

ginn der Verdunkelung dem definitiven Dunkelwiderstand zu strebt.

Es möge zunächst die bei den einschlägigen Versuchen benutzte experimentelle Einrichtung beschrieben werden. Mittels einer rotierenden, mit sektorenförmigen Ausschnitten versehenen Pappscheibe wurde eine intermittierende Belichtung der Jod-silbermembran hergestellt; ein auf der Pappscheibe befestigter, also synchron mit ihr umlaufender Unterbrecher vermittelte in den geeigneten Augenblicken während ganz bestimmter Zeitdauern den Kontakt mit einer Brückenanordnung, welche den während dieser Kontaktzeit herrschenden mittleren Widerstand der Membran zu messen gestattete. Da hierbei, der starken Polarisierbarkeit der Membran wegen, Gleichstrom nicht verwendet werden durfte, andererseits aber die üblichen Wechselstrommeßinstrumente geringe Empfindlichkeit besitzen, wurde unter Vermittelung eines rotierenden Stromwenders aus einer kleinen Akkumulatorenbatterie erhaltener kommutierter Gleichstrom benutzt, dessen Intensität in der Diagonale der Brückenschaltung, nachdem er durch einen zweiten, mit dem ersten mechanisch fest verbundenen und synchron laufenden Stromwender in gleichgerichteten Strom zurückverwandelt worden war, mittels eines empfindlichen Galvanometers gewöhnlicher Art ziemlich genau gemessen werden konnte. Die ganze Anordnung gestaltete sich folgendermaßen. Die Pole der Gleichstromquelle waren mit zwei auf dem ersten Stromwender schleifenden Kontaktfedern verbunden; zwei weitere Federn nahmen den kommutierten Strom ab, der nun zwei gegenüberliegenden Eckpunkten des Brückenschemas zugeleitet wurde. Von den beiden anderen Eckpunkten führten unter Vermittelung des anfangs erwähnten, an der Pappscheibe befestigten Unterbrechers Drähte zu zwei auf dem zweiten Stromwender schleifenden Federn, während die beiden anderen Federn desselben durch das Galvanometer geschlossen waren. Die beiden Stromwender einerseits und die Pappscheibe mit Unterbrecher andererseits wurden durch je einen Elektromotor angetrieben. Das von der Bogenlampe ausgehende Strahlenbündel fiel, nachdem es die geeigneten Farbgläser durchsetzt hatte, auf die rotierende Pappscheibe und traf intermittierend den unmittelbar hinter letzterer aufgestellten Trog mit der

Jodsilbermembran. Die Pappscheibe besaß zwei Ausschnitte, die je 90° umfaßten; es wechselten also bei einer Umdrehung zwei Belichtungs- und Dunkelperioden von gleicher Dauer miteinander ab. Der Stromunterbrecher trug auf seiner Peripherie zwei Kontaktstücke, die sich je über einen Winkel von 45° erstreckten, so daß während einer Umdrehung der Galvanometerkreis zweimal geschlossen wurde und die Kontaktzeit in Summa $\frac{1}{4}$ der ganzen Zeit betrug. Die Kontaktfeder für den Stromunterbrecher war an einer, den Bürstenhebeln der Dynamomaschinen ähnlichen Vorrichtung befestigt, die es gestattete, den Kontakt an eine beliebige Stelle der Belichtungsperiode zu legen.

Wurde, während zunächst zwischen Bogenlampe und rotierender Scheibe ein undurchsichtiger Schirm eingeschoben war, die ganze Anordnung unter Strom gesetzt, so zeigte im allgemeinen das Galvanometer keine gute Ruhelage, sondern schwankte in einem Bereich von mehreren Skalenteilen unregelmäßig hin und her. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Kommutationen des Stromes in den beiden Stromwendern nicht stets genau zur gleichen Zeit stattfinden, daß vielmehr geringe Verschiedenheiten in den Breiten der Kontaktstreifen auf der Peripherie der walzenförmigen Stromwender zu unregelmäßigen Stromstößen Anlaß geben. Natürlich sind diese Schwankungen der Ruhelage geringer, wenn die Einstellung des Brückendrahtes dem Widerstandsverhältnis entspricht, wenn also überhaupt geringe Ströme den Galvanometerkreis durchfließen, ganz kam aber auch hier die Nadel nicht zur Ruhe. Im übrigen konnten die Schwankungen verringert werden durch Verwendung eines nicht zu schnell schwingenden Magnetsystems, sowie durch möglichst sorgfältig Einstellung der Kontaktfedern an den Stromwendern, derart, daß die Unterbrechungsstellen an zusammengehörigen Federn möglichst gleichzeitig vorübergingen. Nun ließen sich Widerstandsmessungen der Membran in ganz derselben Weise vornehmen wie von Drahtwiderständen; die Walze der Kohlrauschschen Brücke konnte leicht so eingestellt werden, daß das Galvanometer im Mittel dieselbe Einstellung zeigte wie im stromlosen Zustand, und daß Abweichungen von dieser Einstellung sich durch Erscheinen

höherer oder niederer Zahlen im Ablesefernrohr dokumentierten. Die Größe der Galvanometerausschläge, die einer bestimmten Verschiebung des auf dem Draht gleitenden Kontaktes entsprechen, also die Empfindlichkeit, nahm wegen der Häufung aller Unregelmäßigkeiten bei den Kommutationen mit steigender Zahl der Stromwechsel ab; daher konnte diese nicht größer als etwa 80 pro Sek. gewählt werden.

Nachdem nunmehr der Brückenwalze eine solche Einstellung gegeben worden war, daß das Galvanometer um denjenigen Punkt schwankte, der dem stromlosen Zustand entsprach, wurde der Schirm zwischen Bogenlampe und rotierender Scheibe entfernt und beobachtet, ob und welcher Ausschlag des Galvanometers dabei erfolgte. Ein solcher war nun niemals zu erkennen, wenn der Schluß des Galvanometerkreises nicht vor dem Augenblick begann, in dem die Belichtung der Membran eben geendet hatte; dagegen entstanden stets dann deutliche Verschiebungen der Galvanometereinstellung, wenn ein mehr oder weniger erheblicher Teil der Kontaktzeit mit der Belichtungsperiode zusammenfiel. Wurde nun — wieder bei dauernder Dunkelheit — der Galvanometerausschlag de festgestellt für eine bestimmte Einstellungsänderung da der Brückenwalze, und danach diejenige Verschiebung A der Walzeinstellung ermittelt, welche bei dauernder Belichtung, während also die Pappscheibe stillstand, das Galvanometer auf den dem stromlosen Zustand entsprechenden Punkt zurückbrachte, so ließ sich hieraus und aus dem Betrag ϵ der Galvanometerschwankung leicht eine obere Grenze für die Abweichung des mittleren, während der Kontaktzeit herrschenden Widerstandes w_m vom definitiven Dunkelwert w_d berechnen. Der bei der intermittierenden Belichtung unter den geschilderten Umständen entstehende Ausschlag des Galvanometers kann ja höchstens den Betrag ϵ haben, während der bei dauernder Belichtung unter sonst den gleichen Bedingungen (gleicher Kontaktzeit etc.) entstehende Ausschlag, wie er also einer Verschiebung A der Brückenwalze entspricht, $A \cdot de / da$ betragen würde. Da nun der das Galvanometer durchfließende Strom i , falls die beiden Widerstandsverhältnisse in den vier Zweigen wenig voneinander abweichen, deren Differenz nahe proportional ist, so werden

die beiden eben genannten Galvanometerausschläge, die ja jeweils die Größen

$$\frac{1}{T} \int_0^{\tau} i \, dt$$

messen, worin τ die Kontaktzeit, T die halbe Umdrehung der Pappsscheibe bedeutet, in dem Verhältnis stehen

$$\frac{\int_0^{\tau} (w_d - w) \, dt}{\int_0^{\tau} (w_d - w_h) \, dt},$$

wenn w den als Funktion der Zeit zu betrachtenden Momentanwert des Membranwiderstandes darstellt. Es besteht also die Beziehung

$$\frac{\frac{\varepsilon}{A} \frac{de}{da}}{\frac{d e}{d a}} \equiv \frac{\int_0^{\tau} (w_d - w) \, dt}{(w_d - w_h) \tau}.$$

Bezeichnet nun w_m den mittleren, während der Kontaktzeit herrschenden Widerstand, ist also

$$w_m \tau = \int_0^{\tau} w \, dt,$$

somit

$$\int_0^{\tau} (w_d - w) \, dt = (w_d - w_m) \tau,$$

so wird

$$(11) \quad \frac{w_d - w_m}{w_d - w_h} = Q \equiv \frac{\frac{\varepsilon}{A} \frac{da}{de}}{\frac{d a}{d e}}.$$

Bei dem schwach absorbierbaren grünen und blauen Licht, für das die Widerstandsänderung nach vorheriger violetter Bestrahlung groß ist, fiel dieser obere Grenzwert für das Verhältnis Q klein aus. So ergab sich für blaue Bestrahlung, wenn die Verdunkelung der Membran gleichzeitig mit dem Schluß des Galvanometerkreises erfolgte und die Zahl der

Umdrehungen des Unterbrechers 350 pro Minute, somit die Dauer eines Kontaktes

$$\tau = \frac{1}{8} \cdot \frac{60}{350} = 0,0215 \text{ Sek.}$$

betrug:

$$de = 8,5 \text{ mm} \quad \text{für} \quad da = 0,020, \quad A = 0,050, \quad \varepsilon = 0,5 \text{ mm},$$

somit

$$Q_{\text{blau}} \leqq \frac{0,5}{0,050} \cdot \frac{0,020}{8,5} = 0,024.$$

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei violetter Bestrahlung, da hier die ganze Widerstandsänderung, also A , sehr viel kleiner ist, während natürlich der den Grenzwert von Q bestimmende Betrag ε der unregelmäßigen Galvanometerschwankungen nicht geringer als im vorigen Fall wird. Durch sorgfältige Beachtung alles dessen, was die gesamte Empfindlichkeit erhöhen kann, war es schließlich möglich, bis zu folgenden Werten zu gelangen: bei $\tau = 0,0167$ Sek. betrug $\varepsilon = 0,5 \text{ mm}$, $de = 10 \text{ mm}$ für $da = 0,010$ und $A' = 0,012$ für die gesamte, Violett und Dunkelblau umfassende Strahlung, wie sie von der Kombination Blauviolettglas + Violettglas durchgelassen wird. Durch besondere Versuche von der früher beschriebenen Art war festzustellen, daß die Widerstandsänderung, welche dem reinen violetten Licht zukommt, etwa 55 Proz. von der gesamten, durch den Strahlenkomplex bewirkten Widerstandsänderung betrug; somit ist zu setzen

$$A = 0,55 \cdot 0,012 = 0,0066.$$

Aus diesen Daten berechnet sich

$$Q_{\text{viol.}} \leqq \frac{0,5}{0,0066} \cdot \frac{0,010}{10} = 0,076.$$

Zweifellos würde diese Grenze von Q noch erheblich herabzudrücken sein durch Verwendung reiner violetter Strahlung größerer Intensität, sowie durch Benutzung von Wechselstrom in Verbindung mit einem hochempfindlichen Instrument zu dessen Messung, etwa dem neuerdings von Duddell¹⁾ beschriebenen „Thermogalvanometer“. Einstweilen aber kann

1) W. Duddel, Phil. Mag. 6. p. 91. 1904.

nur behauptet werden, daß Q die angegebenen Werte nicht überschreitet; mit diesen ist daher weiter zu rechnen.

Natürlich ist es erforderlich, Gewißheit darüber zu gewinnen, ob bei der intermittierenden Belichtung die Bestrahlungszeiten jeweils ausreichend waren, die Membran den definitiven Hellwiderstand annehmen zu lassen. In ähnlicher Weise wie vorher wurde der mittlere Widerstand der Membran bestimmt, wie er während einer Kontaktzeit herrschte, deren Beginn durch geeignete Verschiebung des Bürstenhebels an den Beginn der Belichtungszeit verlegt worden war. Diese Messung wurde in der Weise angestellt, daß der Galvanometerausschlag, welcher durch Entfernen des vor der rotierenden Pappscheibe befindlichen Schirmes, also durch Einleiten der intermittierenden Belichtung entstand, verglichen wurde mit dem Betrage $A \cdot de/da$ des Galvanometerausschlags, der bei den gleichen Kontaktverhältnissen dem Übergang des Membranwiderandes aus dem definitiven Dunkelwert in den definitiven Hellwert entsprechen würde. Ein Unterschied ließ sich nicht feststellen, indes darf, gemäß der geringen Genauigkeit dieser Versuche, nur behauptet werden, daß die Differenz kleiner als etwa 2—3 Proz. ist. Berücksichtigt man nun, daß demnach der zu Ende der Kontaktzeit herrschende Membranwiderstand sicher um weit weniger vom definitiven Hellwiderstand abweicht als 2 Proz. der bei der Belichtung geschehenden Widerstandsänderung, und ferner, daß die Belichtungszeit das Doppelte der Kontaktzeit beträgt, so ergibt sich, daß ohne Bedenken der Widerstand, den die Membran besitzt in dem Augenblick, in welchem die Verdunkelung eingeleitet wird, gleich dem definitiven Hellwiderstand gesetzt werden darf.

Der zeitliche Verlauf des Membranwiderandes nach Verdunkelung würde nun erst bekannt sein, wenn die vollständige Lösung der Differentialgleichung (3) mit den Grenzbedingungen:

$$\lambda = \left(\frac{2r}{2 + qr x} \right)^2 \quad \text{für } t = 0$$

und

$$\lambda = 0 \quad \text{für } t = \infty$$

gegeben wäre. Die Erledigung dieser Aufgabe bietet aber erhebliche mathematische Schwierigkeiten; daher sei ein Weg vorgezogen, der zu einem dem vorliegenden Zweck genügenden

Grenzwert führt. Es werde der Fall behandelt, daß bei konstanter Lichtstärke in der ganzen Membran die Konzentration der Lichtionen und demnach das von diesen herrührende Leitvermögen λ nur von der Zeit, nicht mehr vom Orte abhänge, daß also der Einfluß der Diffusion in Wegfall komme. Dann verschwindet aus Gleichung (3) das Diffusionsglied; die zu lösende Gleichung lautet also

$$(12) \quad \frac{d\lambda}{dt} = -\frac{\alpha}{A} \lambda^2.$$

mit den Grenzbedingungen

$$\lambda = \lambda_a \text{ für } t = 0 \quad \text{und} \quad \lambda = 0 \text{ für } t = \infty.$$

Deren Integration liefert

$$(13) \quad \lambda = \frac{\lambda_a}{1 + \lambda_a \frac{\alpha}{A} t}.$$

Nun ist nach (11)

$$Q = \frac{w_d - w_m}{w_d - w_h} = \frac{\frac{1}{l} - \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dt}{l + \lambda}}{\frac{1}{l} - \frac{1}{l + \lambda_a}}$$

folglich, nach Substitution von λ aus (13) und Ausführen der Integration

$$(14) \quad Q = \frac{l(l + \lambda_a)}{l^2 \lambda_a \frac{\alpha}{A} \tau} \cdot \ln \left(1 + \frac{l \lambda_a}{l + \lambda_a} \tau \right).$$

Führen wir in (14) für λ_a denjenigen Wert von allen in der violett bestrahlten Membran vorkommenden λ -Werten ein, welcher Q den kleinsten Betrag Q' annehmen läßt, so wissen wir, daß das wirklich für die ganze Membran gültige Q größer ist als das so berechnete Q' , daß somit gemäß (11) sicher die Ungleichung gilt

$$Q' < \frac{s}{A} \frac{d\alpha}{de}.$$

Dieses Minimum von Q wird, wovon man sich durch Differenzieren nach λ_a leicht überzeugt, erreicht für ein größtes λ_a , also für $\lambda_a = \lambda_0$; mithin ist

$$\frac{l(l + \lambda_0)}{l^2 \lambda_0 \frac{\alpha}{A} \tau} \cdot \ln \left(1 + \frac{l \lambda_0}{l + \lambda_0} \frac{\alpha}{A} \tau \right) < \frac{s}{A} \frac{d\alpha}{de}.$$

Setzt man in diese Beziehung die für violette Strahlung gefundenen Werte ein, nämlich

$$\lambda_0 = 150 \cdot 10^{-6}, \quad \tau = 0,0167, \quad \frac{s}{A} \frac{da}{de} = 0,076,$$

sowie $l = 5,3 \cdot 10^{-6}$, so entsteht

$$\ln \left(1 + 0,855 \cdot 10^{-7} \frac{a}{A} \right) < 0,646 \cdot 10^{-8} \frac{a}{A},$$

d. h.

$$(15) \quad \frac{a}{A} > 6,18 \cdot 10^8.$$

Durch Division der Beziehungen (15) und (10) ergibt sich endlich

$$A > \frac{6,18 \cdot 10^8}{2,50 \cdot 10^5},$$

also

$$(16) \quad A > 2470.$$

26. Da nach Früherem die Auffassung gerechtfertigt erscheint, daß die bei Belichtung gebildeten Ionen sich durch das *feste* Jodsilber hindurch bewegen, werden wir nach allem, was über solche Verhältnisse bekannt ist, erwarten, für die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen in der Jodsilbermembran recht geringe Werte zu finden, jedenfalls kleinere, als sie in wässriger Lösung auftreten würden. Vergleicht man aber das oben gefundene $A = l_A + l_K > 2470$ mit den analogen, in wässrigen Lösungen bestimmten Werten für solche Ionenpaare, an die vom Standpunkt unserer Voraussetzungen hier am ehesten zu denken wäre, z. B. AgJ mit $A = 122$, KJ mit $A = 131$ und ähnliche, so erkennt man, daß die ermittelten Beweglichkeiten im festen Jodsilber mehr als das 20-fache betragen von denjenigen, die für Ionen von wahrscheinlich derselben Art in wässriger Lösung bekannt sind; selbst für das schnellste Ionenpaar $H^+ + OH^-$ würde im Wasser A erst gleich 492 sein, also immer noch weniger als $\frac{1}{6}$ des beobachteten Wertes. Wollen wir also unsere Voraussetzungen aufrecht erhalten — und deren Wesentliches beruht in der Vorstellung, daß die Lichtwirkung einen elektrolytischen Prozeß auslöst, der Ionen der gewöhnlichen Art erzeugt — so müssen wir zur Erklärung der Messungsergebnisse diesen Ionen Beweglichkeiten zuschreiben von durchaus unwahrscheinlich hohem Betrag. Berücksichtigen wir, daß das ermittelte A nur einen unteren Grenzwert darstellt, daß die zahlreichen Vernach-

lässigungen und Vereinfachungen, die ja alle in diesem Sinne wirken, die Grenze vermutlich recht tief herabgezogen haben, daß insbesondere eine genauere Bestimmung der Geschwindigkeitseinstellung des Widerstandes beim Verdunkeln aller Wahrscheinlichkeit nach für A einen erheblich größeren Wert ergeben würde, bedenken wir ferner, daß alle eingeführten Voraussetzungen, mit Ausnahme der vorhin als wesentlichste bezeichneten, kaum großen Einfluß auf das Resultat haben können, daß es z. B. gleichgültig ist, ob wir an Stelle von einwertigen Ionen zweiwertige setzen, weil dann ja auch der Vergleich mit den in wässriger Lösung bestimmten A -Werten für zweiwertige Ionen gezogen werden muß, so erscheint die Annahme gewöhnlicher elektrolytischer Ionen im Lichte kaum haltbar. Damit ist denn, wenn auch kein strikter Beweis, so doch eine starke Stütze für die oben berührte Anschauung gegeben, daß die Lichtionen, wenn auch nicht in ihrer Gesamtheit, so doch zum überwiegenden Teil von ganz anderer, leichter beweglicher Art, daß sie also wohl *freie Elektronen* seien.

Diese Vorstellung würde besagen, daß feuchtes Jodsilber bei violetter Bestrahlung metallisches Leitvermögen gewinnt. Das aber kommt heute nicht überraschend. Die von Lenard beschriebenen Erscheinungen des Austritts negativer Elektronen aus ultraviolettem oder mit Kathodenstrahlen belichteten Oberflächen fester Körper deuten darauf hin, daß diese Elektronen aus den Atomen stammen, aus denen sie durch die Strahleneinwirkung erst losgelöst werden. Und da die Wirkung in nicht unerhebliche Tiefen dringt¹⁾, also keineswegs auf die Oberfläche allein beschränkt ist, so muß auch im Innern des festen Körpers durch Bestrahlung die Konzentration der negativen Elektronen erhöht werden. Ein Stoff also, der das Lenardsche oder auch das Hallwachssche Phänomen zeigt, muß bei Durchstrahlung zu einem besseren Leiter der Elektrizität werden; und diese Leitfähigkeitszunahme muß metallischen Charakter haben. Versuche von Bädeker²⁾ über den Einfluß ultravioletter Belichtung auf den Widerstand dünner

1) E. Ladenburg, Ann. d. Phys. 12. p. 558. 1903.

2) K. Bädeker, Leipz. Ber. 55. p. 198. 1903.

Antimon- und Platinspiegel waren allerdings ohne Erfolg; indes mag bei diesen Körpern gegenüber der ohnehin schon großen Elektronenkonzentration deren Zunahme im ultravioletten Licht verschwinden. Weit aussichtsreicher müssen diese Versuche bei Substanzen erscheinen, deren Leitfähigkeit im Dunkeln gering ist, also etwa bei den schwach leitenden festen Elektrolyten, deren ja viele lichtelektrisch empfindlich sind.

Die Vorstellung einer Entbindung freier Elektronen in feuchtem Jodsilber durch Einwirkung oszillierender elektrischer Kräfte würde also prinzipiell Neues nicht enthalten; lediglich die Periode der wirksamen Schwingung würde bei etwas anderen Werten liegen als wir sie bei den meisten lichtelektrischen Erscheinungen zu finden gewohnt sind. Aber die beschriebenen Versuche würden — immer natürlich die Zulässigkeit der in den letzten Abschnitten gemachten Annahmen und Vernachlässigungen vorausgesetzt — zeigen, daß in festen Körpern mit abnorm großen Geschwindigkeiten sich bewegende Elektrizitätsträger vorkommen können. Dürfen wir diese, wozu uns die ganze Sachlage offenbar ausreichende Berechtigung gibt, als freie Elektronen ansprechen, so kann für letztere außer der bisher allein bekannten Eigenschaft, dem ungewöhnlich großen Wert ϵ/μ , eine weitere, nämlich ungewöhnlich große Beweglichkeit in festen Körpern, als *experimentell* erwiesen angesehen werden.

Falls nun wirklich im violett bestrahlten Jodsilber freie Elektronen entbunden werden, was wird dann aus diesen im weiteren Verlauf des ganzen Vorganges? Offenbar werden die Elektronen, indem sie am Ort ihrer Erzeugung, der Oberfläche der Jodsilbermembran, die entgegengesetzte Elektrizität zurücklassen, von hier aus sich nach beiden Richtungen in die Flüssigkeit und in tiefere Schichten der Membran hinein bewegen und nach längerer oder kürzerer Zeit absorbiert werden. Damit ist nun ein elektrisches Doppelfeld entstanden; die algebraische Summe der beiden Potentialdifferenzen muß einen Teil der an der Membran beobachteten Potentialverschiebungen ausmachen. Aber dieses elektrische Feld ist nicht beständig; die allenthalben vorhandenen elektrolytischen Ionen werden, den elektrischen Kräften folgend, einen Ausgleich der Potential-

differenzen herbeiführen, sobald die Belichtung und damit die Bildung freier Elektronen unterbrochen worden ist.

Aus dieser Vorstellung ergeben sich nun zwei Folgerungen. Zunächst müssen durch die Bewegungen der elektrolytischen Ionen in dem erwähnten Doppelfeld Räume geschaffen werden, welche von Elektrizitätsträgern mehr oder weniger entblößt sind, deren spezifischer Widerstand also zugenommen hat. Während vor der Belichtung die Verteilung der Ionen in jeder der beiden Phasen eine gleichmäßige war, ist sie nach erfolgter Verdunkelung bei derselben mittleren Konzentration ungleichmäßig geworden; dann aber muß der gesamte Widerstand größer geworden sein, und eben das ist es ja, was bei allen Versuchen mit violetter Bestrahlung und in allen Lösungen so auffallend zutage trat.

Und weiter. Durch die Bewegung der elektrolytischen Ionen in dem erwähnten elektrischen Doppelfeld werden zwar die Potentialdifferenzen des letzteren allmählich ausgeglichen; aber das kann nicht momentan geschehen, vielmehr ist dazu um so längere Zeit erforderlich, je weniger Ionen zur Verfügung stehen, je verdünnter also der Elektrolyt ist. Damit würde denn die früher geschilderte Tatsache durchaus verständlich erscheinen, daß beim Verdunkeln die Potentialverschiebungen langsamer erfolgen als die Widerstandsänderungen, und zwar um so mehr, je verdünnter die KJ-Lösung ist. Allerdings würde der Potentialverlauf in der KNO_3 -Lösung auch damit nicht erklärt sein.

27. Wenn nun auch nach allem Mitgeteilten die Bildung freier Elektronen im belichteten Jodsilber wahrscheinlich ist, so darf doch kaum angenommen werden, daß bei dem ganzen Prozeß gar keine Ionen der gewöhnlichen Art entstanden. Denn es würde am besten zu verstehen sein, weshalb die photographische Empfindlichkeit des Jodsilbers so auffallende Parallelität aufweist mit der photoelektrischen¹⁾, wenn man annimmt, daß auch das Jodsilber selbst beim Belichten in

1) Die photographische Empfindlichkeit sowohl des Jodsilberdaguerreotyps wie der Jodsilberkolodplatte schneidet ganz ebenso wie es die photoelektrische Wirkung am reinen Jodsilber tut, scharf ab nahe bei $G = 431 \mu\mu$.

seine Ionen Ag^+ und J^- zerfällt¹⁾; doch wird man sich die Konzentration dieser Ionen so klein vorzustellen haben, daß die Löslichkeitserhöhung des Jodsilbers unmerklich bleibt, wie denn auch der Einfluß auf das Leitvermögen entsprechend gering anzunehmen ist.

Die Trennung der Ionen Ag^+ und J^- könnte wohl unmittelbar durch den Einfluß des Lichtes geschehen; dieses würde auf die in gleicher Periode schwingenden, in den Molekularverband eingefügten elektrischen Ladungen einwirken, bald letztere abspalten, bald die Jodsilbermolekel in ihre Ionen zerlegen. Aber noch eine andere Möglichkeit ist gegeben: man kann den bewegten negativen Elektronen, die ja nichts anderes darstellen als Kathodenstrahlen, alle chemischen Wirkungen und so auch die Dissoziation des Jodsilbers in Ag^+ und J^- zuschreiben. Damit ist gleichzeitig eine einfache Erklärung gegeben, weshalb die photographische Wirkung des Lichtes mit derjenigen der Kathodenstrahlen so vielfache Ähnlichkeit zeigt. Ob diese Anschauungen so weit ausgedehnt werden dürfen, daß auch in anderen Fällen photochemische Reaktionen als sekundäre Folgen von primär durch den Einfluß der Belichtung erzeugten Kathodenstrahlen aufzufassen sind, müssen weitere Versuche lehren. Die Abspaltung freier Elektronen durch Einwirkung von Lichtwellen würde man am ehesten da vermuten müssen, wo die in den Molekularverband eingefügten Ladungen möglichst ungedämpft zu schwingen vermögen, weil hier die zum Zerfall ausreichende Größe der Amplitude am leichtesten erreicht wird; und das muß dort geschehen, wo recht ausgesprochene selektive Absorption vorliegt, wie das ja in der Tat beim Jodsilber der Fall ist. Wenn nun eine derartig absorbierte Substanz durch Kathodenstrahlen modifiziert wird, dann wäre nach dem Gesagten zu erwarten, daß die gleiche Veränderung unter dem Einfluß derjenigen Lichtart auftritt, welche maximale Absorption erfährt.

Endlich wäre es möglich, daß der gegen rote, grüne und blaue Strahlung empfindliche Stoff, der durch violette Vor-

1) Über die Ansicht, daß chemische Umsetzungen nur an Ionen vor sich gehen, vgl. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II¹, p. 788. 1898. Vgl. auch die Anschauungen von Sv. Arrhenius l. c. über den vorliegenden Fall.

belichtung entstand, ebenfalls der Einwirkung der Kathodenstrahlen auf das Jodsilber entspringt; dann müßte die Behandlung feuchten Jodsilbers mit Kathodenstrahlen denselben Effekt liefern wie eine violette Vorbelichtung. Auch diesbezüglich sind weitere Versuche erforderlich.

Wenn nun zum mindesten die Vermutung nicht abzuweisen ist, daß bei violetter Bestrahlung von Jodsilber in diesem freie Elektronen auftreten, somit sein Leitvermögen wenigstens teilweise ein metallisches wird, dann können die Potentiale, die an den Jodsilbermembranen beobachtet wurden, nicht mehr mit Sicherheit als reine Diffusionspotentiale bezeichnet werden. Welcher der verschiedenen Vorgänge — Diffusion der Elektronen und der elektrolytischen Ionen sowie Ladungsaustausch zwischen Oxydations-Reduktionsmittellösung und metallischer Elektrode — vorzugsweise potentialbestimmend wirkt, ist einstweilen nicht anzugeben.

28. Was endlich die Natur der Ionen betrifft, wie sie durch Einwirkung langwelliger, etwa grüner Strahlung auf die durch violette Vorbelichtung beeinflußte Jodsilbermembran entstehen, so lassen sich darüber nur unsichere Vermutungen aufstellen. Durch vorhergehende violette Bestrahlung kann die Jodsilbermembran in einen Zustand gebracht werden, in dem das grüne Licht der Bogenlampe den Widerstand auf etwa 30 Proz. des Dunkelwertes herabsetzt, in dem also die Leitfähigkeit der vorderen, von Licht der vollen Intensität getroffenen Schicht sicher auf weit über das Dreifache ansteigt. Wenn nun auch eine dementsprechende Löslichkeitserhöhung des violettblau vorbelichteten Jodsilbers im grünen Licht unzweifelhaft nicht vorliegt, so läßt sich doch hieraus nicht schließen, daß es unmöglich sei, die Zunahme des Leitvermögens auf Ionen der gewöhnlichen Art zurückzuführen; denn die Löslichkeitserhöhung würde ja nur für den im violetten Licht gebildeten Stoff notwendig sein, und für diesen könnte sie vorhanden sein, ohne auf dem beschriebenen Wege erkennbar zu werden. Eine Ermittlung der Beweglichkeiten der im grünen Licht auftretenden Elektrizitätsträger in derselben Weise, wie sie für die durch violette Bestrahlung gebildeten Ionen durchgeführt werden konnte, ist hier nicht möglich, weil wegen des tiefen Eindringens des wirksamen Lichtes die Grundlage zu

jener Berechnung fehlt, daß nämlich die gesamte Dissoziation wesentlich beschränkt sei auf eine unendlich dünne, oberflächliche Schicht. Indes ist nicht zu verkennen, daß die Erscheinungen, wie sie bei grüner Bestrahlung violett vorbelichteter Membranen auftreten, große Ähnlichkeit zeigen mit denjenigen, die bei Einwirkung violetten Lichtes auf die Membran beobachtet werden. Es sei nur daran erinnert, daß in beiden Fällen die durch Bestrahlung verursachten Potentialverschiebungen bei Verdunkelung langsamer zurückgehen als die Widerstandsänderungen und daß dies beide Male in verdünnten Lösungen stärker hervortritt als in konzentrierten. Man darf daher in beiden Fällen ähnliche Vorgänge vermuten: Abspaltung freier Elektronen unter dem Einfluß des Lichtes.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit fügen sich zu dem im folgenden nochmals kurz skizzierten Bilde zusammen, das, wenn es auch in einzelnen Zügen noch unsicher und hypothetisch ist, doch einen klaren Überblick über das vorliegende Beobachtungsmaterial liefert.

In feuchtem, von wässerigen Salzlösungen durchdrungenen Jodsilber spielen sich beim Belichten mehrere Prozesse ab, von denen je nach Umständen der eine oder der andere besonders hervortreten kann. Zunächst findet am normalen Jodid (oder vielleicht dessen höheren Jodierungsstufen) im ganzen sichtbaren Spektralbereich, und zwar bezüglich seiner Intensität parallel laufend mit dem Absorptionsvermögen des Jodsilbers, ein durch die Anwesenheit freien Jods begünstigter Dissoziationsvorgang statt, bei welchem außer den Ionen des Jodsilbers freie, also wahrscheinlich negative Elektronen entstehen. Diese bewegen sich im festen Jodsilber, demselben metallisches Leitvermögen erteilend, mit weit größerer Geschwindigkeit als elektrolytische Ionen; im dunkeln Jodsilber werden sie schnell absorbiert, vermögen aber bis zu ihrem Verschwinden Strecken von mehr als ein hundert Millimeter zurückzulegen.

Ein zweiter, neben dem genannten Dissoziationsvorgang verlaufender, durch dieselben Umstände, insbesondere auch dieselbe Lichtwirkung geförderter Prozeß liefert einen neuen

Stoff, der, im festen Jodsilber gelöst und in ihm mit großer Diffusionsgeschwindigkeit sich verbreitend, aus dem normalen Jodid weder durch Abgabe, noch durch Aufnahme freien Jods hervorgeht. Dieser Stoff ist ebenfalls photoelektrisch erregbar, beim Belichten entstehen also auch in ihm neue Elektrizitätsträger; aber seine spektrale Empfindlichkeit ist wesentlich verschieden von der des normalen Jodsilbers, die maximale Wirkung liegt bei erheblich längeren Wellen. Schon im Dunkeln, noch mehr aber in den Lichtarten, die photoelektrisch auf ihn einwirken, ist der Stoff unbeständig, er erleidet eine Umwandlung, die wahrscheinlich zu den Ausgangsprodukten zurückführt. Als Resultat der beiden einander entgegenarbeitenden Vorgänge, nämlich der Bildung und der Umwandlung des erwähnten Stoffs, ergibt sich für dessen Konzentration ein von Intensität und Farbe des einwirkenden Lichtes abhängiger Gleichgewichtswert, der im Violett am höchsten, im Rot am niedrigsten liegt.

Auf die an den beiden photoelektrisch empfindlichen Substanzen geschehenden Dissoziationsvorgänge, die mit Bewegung elektrischer Ladungen verknüpft und somit elektromotorisch wirksam sind, ist sicher ein Teil der Belichtungspotentiale zurückzuführen, die Becquerel an Platinelektroden, welche mit einem Überzug von Jodsilber versehen sind, beobachtete; aber ein anderer und vielleicht überwiegender Teil muß zugeschrieben werden der wohl als Neben- oder Folgereaktion eines der beschriebenen Prozesse aufzufassenden Entbindung von freiem Jod, welch letzteres das Potential der Platinelektrode gegen den Elektrolyten erhöht.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Chef, Hrn. Prof. Dr. O. Wiener, meinen herzlichsten Dank auszudrücken für so manchen wertvollen Rat bei Durchführung der vorliegenden Untersuchung.

Leipzig, Phys. Institut der Universität, im Oktober 1904.

(Eingegangen 12. Januar 1905.)

**2. Versuche
zur Ermittlung des Luftwiderstandes, dessen
Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der
Gestalt der Körper; von Albert Frank.**

So naheliegend der Wunsch ist, die Gesetze des Widerstandes sicher zu erkennen, welchen die uns umgebende Luft bewegten Körpern entgegengesetzt, oder welchen die bewegte Luft auf ruhende Körper ausübt, so unsicher sind die Ergebnisse der zu diesem Zwecke angestellten Forschungen, so daß die hier bestehende Lücke bei den gesteigerten Anforderungen an rasche Durchmessung großer Entfernung sehr fühlbar geworden ist.

Ich habe mich deshalb bemüht, den Luftwiderstand verschiedener Körperperformen zu ermitteln, um auf diese Weise sichere Grundlagen über den Einfluß der Gestaltung der Körper auf den Luftwiderstand zu gewinnen, und hierbei ein Verfahren zur Anwendung gebracht, welches einen hohen Grad von Genauigkeit gewährleistet, weil es Fehlerquellen anderer Versuchsmethoden vermeidet, die bei der großen Empfindlichkeit des Luftwiderstandes gegen äußere Einflüsse die Ursache der bisher noch auf diesem Gebiete bestandenen Unsicherheit gewesen sind.

Als ein zu diesem Zwecke vortreffliches Mittel hat sich mir die Pendelbewegung der Versuchskörper bei großer Pendellänge und großem Schwingungsbogen im geschlossenen Raume erwiesen. Ein früher als Aula dienender Raum der Technischen Hochschule zu Hannover, welcher jetzt dem physikalischen Institute überwiesen ist, wurde mir von dem Professor der Physik Hrn. Dr. Dieterici zur Anstellung der beabsichtigten Untersuchungen bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Hier konnte ich eine Pendellänge von 12,7 m bei einem Schwingungsbogen von mehr als 13 m Länge verwenden, wobei die Aufhängung in einer Weise bewirkt wurde, daß der schwingende Körper sich nur in einer senkrechten Ebene be-

wegen konnte, während jede Drehung um die Pendelachse ausgeschlossen war.

Das in irgend eine Anfangslage gebrachte und sodann sich selbst überlassene Pendel kann wegen des Luftwiderstandes natürlich nicht bis zu seiner Ausgangslage zurückgelangen, vielmehr durchläuft sein Schwerpunkt immer kleinere Schwingungsbögen, deren Endpunkte die Fallhöhen und bei bekanntem Gewichte die für jede Doppelschwingung aufgewendete Schwerkraftarbeit des Pendels ermitteln lassen. Diese Arbeit dient lediglich dazu, den Luftwiderstand des Versuchskörpers und seiner Aufhängegurte, sowie die Reibung in den Lagern zu überwinden.

Bei gleichem Ablaufpunkte, gleicher Lufttemperatur und gleichem Barometerstande erreicht dasselbe Pendel bei ruhiger Luft selbst nach mehreren Hundert Schwingungen genau die gleiche Wechsellage wieder, so daß der von seinem Schwerpunkte durchlaufene Weg nach Tausenden von Metern auf Millimeter genau durch Beobachtung unmittelbar festgestellt werden kann.

Infolge davon haben diese Pendelversuche zu Ergebnissen geführt, die nach verschiedenen Richtungen von Bedeutung sind.

Sie bestätigen die Annahme, daß der Luftwiderstand vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängt für sehr verschiedene, ja für außerordentlich kleine Geschwindigkeiten. Denn diese Abhängigkeit ließ sich mit Sicherheit überall feststellen, obgleich sich die während einer Doppelschwingung verrichtete Luftwiderstandsarbeit von der ersten bis zur letzten Schwingung bis auf $\frac{1}{23400}$ ihres Anfangswertes verminderte.

Sie ergaben für die Aufeinanderfolge der einzelnen Wechsellagen ein sehr einfaches Gesetz, dessen Geltung sich auf alle solche Fälle erstreckt, in denen die Dämpfung der Schwingungsamplituden vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängt. Sie gestatten endlich einen sicheren Schluß auf die Größe des Luftwiderstandes ebener Flächen und auf die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestalt der Körper.

Beschreibung der Versuchsvorrichtung und der Versuche.

In einer Höhe von 13,055 m über dem Fußboden wurde eine gegen Durchbiegung gut versteifte Bohle befestigt und

mit zwei untereinander verbundenen Fahrradnaben der Adler-Fahrradwerke versehen, deren äußere Ränder um 500 mm voneinander entfernt waren, und zum Einhängen von zwei kleinen Stahlbügeln dienten, von denen je zwei 0,7 mm starke Stahldrähte nach dem Versuchskörper hinabführten. Die Querverbindung bewirkte, daß keine Nabe gegen die andere voreilen konnte, sich vielmehr beide wie ein Körper bewegen mußten. Der weite Abstand der oberen Aufhängungspunkte gestattete dem Pendel lediglich eine Schwingung in senkrechter Ebene, während Drehungen um den Pendelarm verhindert wurden.

Um die Wechsellagen des Pendels nach jeder Doppelschwingung genau bestimmen zu können, wurden Bretter nach einem Kreisbogen von 12,7 m, dem Schwingungsbogen des Pendels entsprechend ausgeschnitten, mit Millimeterteilung versehen, durch feste Gestelle gehalten und parallel der Pendelbahn in solcher Entfernung von dieser aufgestellt, daß die Luftbewegung dadurch nicht beeinflußt werden konnte.

Ein auf der Teilung verschiebbarer Zeiger ließ sich nun auf eine in der Mitte des Versuchskörpers angebrachte Marke einstellen, während seine Lage durch eine Bleilinie neben der Teilung vermerkt wurde.

Vor Beginn des Versuches wurde der Versuchskörper durch einen nach seinem Schwerpunkt gerichteten Faden in eine solche Lage gebracht, daß dieser um einen Winkel von 30° aus der Lotlinie entfernt war, eine Lage, welche dem Nullpunkte der Millimeterteilung entsprach. Dabei mußte der Faden tangential zur Bahn des Schwerpunktes gerichtet sein und genau in dessen Schwingungsebene liegen, weil andernfalls Ablenkungen aus der Schwingungsebene hätten eintreten können, durch welche die Versuchsergebnisse nachteilig beeinflußt wären.

Deshalb wurde der Ablaufpunkt mit Hilfe eines Theodoliths und unter Anwendung von Bleiloten genau ermittelt und durch Einfäilen in eine feste Eisenschiene für alle Versuche festgestellt.

Durch Abbrennen des Fadens wurde das vorher völlig in Ruhe befindliche Pendel sich selbst überlassen, nach jedesmaliger Rückkehr dessen Endlage am Teilungsbogen zunächst

nur vorgemerkt, bei wiederholten Versuchen aber mit Hilfe des vorerwähnten Schiebers aufgezeichnet, bis eine ausreichende Genauigkeit erzielt war. Sodann wurden die den Wechsellagen des Pendels entsprechenden Bogenlängen in Millimetern aufgeschrieben.

Um zunächst zu ermitteln, ob die Annahme berechtigt sei, daß der Luftwiderstand bei verschiedenen Geschwindigkeiten sich mit deren Quadrate ändere, wurde eine einfache Messingkugel benutzt, deren Schwerpunkt von der vorerwähnten Anfangslage ausgehend, seine Schwingungsweiten immer mehr verminderte, bis er nach 500 Doppelschwingungen eine um 6436,6 mm von dem Nullpunkte der Teilung entfernte Wechsellage erreichte, sich somit der senkrechten Pendelstellung von 30° bis auf $0,96^\circ$ genähert hatte.

Nachdem diese Versuche zu dem sicheren Beweise geführt hatten, daß sich der Luftwiderstand in der Tat mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert, dienten weitere Versuche dazu, die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestaltung der schwingenden Körper zu ermitteln. Hierbei genügte es, die Bewegung des Pendels zu verfolgen, bis dessen Schwerpunkt eine vom Ausgangspunkte um etwa 10° entfernte Wechsellage erreicht, auf der Bogenteilung also einen Abschnitt von rund 2200 mm durchmessen hatte.

In beiden Fällen kommen für die Berechnung der Versuchsergebnisse folgende Erwägungen in Betracht.

Berechnung der Versuchsergebnisse.

Aus den beobachteten Abschnitten der Bogenteilung lassen sich die Ausschlagwinkel α der Wechsellagen des Pendels unmittelbar bestimmen. Entsprechen daher die Winkel α_0 und α_e irgend zwei Endstellungen des Pendels für eine beliebige Anzahl vollendeter Doppelschwingungen, so beträgt die Fallhöhe des Versuchskörpers bei einem Abstande R des Schwerpunktes von der wagerechten Drehachse $R(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)$. Ebenso beträgt die Fallhöhe des Schwerpunktes der Aufhängedrähte, wenn dessen Abstand von der Drehachse r ist, $r(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)$. Bei einem Gewichte des Versuchskörpers q_1 und einem Gewichte der Drähte q_2 wird somit bei dieser Bewegung eine Schwerkraftarbeit $(q_1 R + q_2 r)(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)$ verrichtet. Diese

Schwerkraftsarbeit hat sowohl den Luftwiderstand des Pendels als auch die Reibungsarbeit in den Lagern zu überwinden.

Zur Bestimmung der letzteren habe ich vor Aufhängung des Pendels an beiden Enden eines über die zur Aufnahme der Drähte dienenden, auf Rollen gelagerten Fahrradnaben, gelegten Faden je ein Gewicht $(q_1 + q_2)/2$ angebracht und sodann das Gewicht ermittelt, welches auf der einen oder anderen Seite zuzusetzen war, um eine gleichförmige Bewegung zu unterhalten. Hierbei ergab sich, daß 0,0505 kg an einem Nabenhalmesser von 0,01525 m genügten, um ein Gesamtgewicht von 6,670 kg gleichförmig zu bewegen.

Für den einem Halbmesser von 12,7 m entsprechenden Schwingungsweg S_m berechnet sich hieraus für jedes Kilogramm des aufgehängten Gewichtes eine Reibungsarbeit

$$0,000\,009\,09 S_{mkg}.$$

Der Luftwiderstand setzt sich aus dem des Versuchskörpers und dem der Drähte zusammen. Er hängt von der Gestalt des Pendels ab und steht im geraden Verhältnisse zur Masse γ/g der verdrängten Luft, worin γ deren Dichtigkeit und g die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Dabei wollen wir von der durch meine Versuche noch zu beweisenden Annahme ausgehen, daß der Luftwiderstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert.¹⁾

1) *Literatur:* Fr. W. Bessels Untersuchungen über die Pendelbewegungen (vgl. Bessels Abhandlungen 3. Engelmann, Leipzig 1876) haben den Zweck, die Bedingungen zur Erzielung genauer Sekundenpendel zu ermitteln. Sie suchen deshalb die Ursachen zu ergründen, welche Änderungen der Schwingungsdauer herbeiführen können. In diesem Sinne sind auch die durch die Aufhängung des Pendels bedingten Reibungswiderstände behandelt. Bessels Untersuchungen sind aber nicht geeignet, die Abhängigkeit des Luftwiderandes von der Geschwindigkeit klarzustellen. Er selbst sagt: die Annahme des Widerstandes im Verhältnisse des Quadrates der Geschwindigkeit ist eine Hypothese, welche durch die Beobachtung der Pendelschwingungen keineswegs gerechtfertigt wird. Da die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit nicht durch die Theorie bestimmt wird, so sollte man sie aus den Versuchen selbst ableiten, ehe man weitere Folgerungen daraus zieht. Die von Bessel in dieser Beziehung in Aussicht gestellten Versuche sind wohl nicht mehr zum Abschluß gekommen, wenigstens sind sie nicht veröffentlicht.

von Loessl, *Die Luftwiderstandsgesetze*. Wien 1896. Die Ver-

Bei einer Geschwindigkeit v_m läßt sich alsdann der Luftwiderstand des Pendels durch das Produkt $L \cdot (\gamma/g) v^2$ ausdrücken. Dieser verrichtet während eines unendlich kleinen Bogenweges $R d\alpha$ eine Widerstandsarbeit

$$L \frac{\gamma}{g} v^2 R d\alpha.$$

Nehmen wir einmal an, daß das Pendel ähnlich dem einer Uhr außer durch die Schwerkraft noch durch eine andere äußere Kraft bewegt werde, welche in jedem Augenblicke eine der Widerstandsarbeit gleiche Arbeit verrichtet, so daß der Schwerpunkt nach einer Doppelschwingung den Ausschlagwinkel α_1 wieder erreichen muß, von dem er ausgegangen ist, daß sich also die Bewegung des Pendels gerade so wie im luftleeren Raume bei Vermeidung der Lagerreibung verhält. Dann würde sich die Geschwindigkeit v des Schwerpunktes für irgend einen Winkel α des Pendels durch die Gleichung

$$v = \sqrt{2gR(\cos \alpha - \cos \alpha_1)}$$

bestimmen lassen, so daß

$$v^2 = 2gR(\cos \alpha - \cos \alpha_1)$$

wird.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Luftwiderstandsarbeit des Versuchskörpers während des unendlich kleinen Bogens $R d\alpha$ durch den Wert

$$L \frac{\gamma}{g} 2gR^2(\cos \alpha - \cos \alpha_1) d\alpha$$

sche sind mit rotierenden Apparaten ausgeführt, bei denen die Drehung um eine senkrechte Achse erfolgt.

O. Mannewmann, Luftwiderstandsmessungen mit einem neuen Rotationsapparat. Wied. Ann. 67. p. 105—131. 1899. Die von v. Loessel und von Mannewmann mit rotierenden Apparaten gefundenen Ergebnisse weichen erheblich voneinander ab. Die Abweichungen sind vermutlich auf Fehlerquellen zurückzuführen, welche in dem angewandten Verfahren ihre Begründung finden.

Lochner macht in der Elektrotechn. Zeitschr. Jahrg. 1904. p. 1079 Mitteilungen über Versuche der Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen zur Bestimmung des Luftwiderstandes, bei denen der auf die ebene Stirnwand des in Bewegung befindlichen Wagens kommende Luftdruck durch Beobachtung der Druckhöhe einer Wassersäule unmittelbar gemessen ist. Bei Geschwindigkeiten zwischen 14 und 55,5 m in der Sekunde ist der Luftdruck mit dem Quadrate der Geschwindigkeit gewachsen.

und während einer halben Schwingung zwischen den Grenzen $\alpha = 0$ und α_1 durch den Wert

$$L \frac{\gamma}{g} 2 g R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1)$$

ausdrücken.

Eine Doppelschwingung erfordert daher zur Überwindung des Luftwiderstandes eine Arbeit

$$L \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1),$$

wenn unter α_1 der Winkel verstanden wird, bei dessen viermaliger Durchmessung der Versuchskörper die gleiche Widerstandsarbeit zu überwinden hätte als bei einer wirklich vollführten Doppelschwingung.

Jeder der vier Aufhängungsdrähte hat im Abstande ϱ von der Drehachsachse eine Geschwindigkeit $\varrho/R v$ und bietet bei einer Dicke δ mit jedem Flächenelementen von der Länge $d\varrho$ einen Widerstand

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta d\varrho \left(\frac{\varrho}{R} v \right)^2,$$

worin K_1 einen dieser Fläche entsprechenden konstanten Faktor bedeutet.

Der Widerstand eines Drahtes von der Länge R ist somit

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta \frac{v^2}{R^2} \int_0^R \varrho^2 d\varrho = \frac{\gamma}{g} K_1 \delta v^2 \frac{R}{3}.$$

Diese Kraft möge im Abstande R' von der Drehachsachse des Pendels angreifen, so daß dem unendlich kleinen Winkel $d\alpha$ ein Bogenweg $R' d\alpha$ entspricht. Dann ist die von einem Drahte zu überwindende Widerstandsarbeit

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta v^2 \frac{R}{3} \cdot R' d\alpha$$

unter den obigen Voraussetzungen auch

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta \frac{R^2}{3} \cdot R' \cdot 2 g (\cos \alpha - \cos \alpha_1) d\alpha,$$

mithin für eine Doppelschwingung und vier Drähte, wenn

gesetzt wird

$$D \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1).$$

Die Luftwiderstandsarbeit des Versuchskörpers und seiner vier Aufhängedrähte beträgt daher bei einer Doppelschwingung

$$(L + D) \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1).$$

Hier nach läßt sich die in jedem Augenblicke durch den Luftwiderstand anders beeinflußte Pendelbewegung durch eine Reihe symmetrischer Doppelschwingungen verschiedener Amplituden ersetzen, von denen jede die gleiche Widerstandsarbeit wie die ihr entsprechende wirkliche Doppelschwingung liefert.

Erreicht daher das von einer Anfangslage α_0 ausgehende Pendel nach x_1 -Doppelschwingungen einen Ausschlagwinkel α_e , so ergibt sich aus Vorstehendem die Beziehung

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} (L + D) \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 \sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) \\ = \left(q_1 + \frac{q_2}{2} \right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0) - 0,00000909 (q_1 + q_2) S_m, \end{array} \right.$$

indem $r = \frac{R}{2}$ gesetzt ist.

Während der Schwerpunkt des Pendels sich aus seiner Anfangslage $\alpha_0 = 30^\circ$ nach x_1 -Doppelschwingungen um 10° entfernt, mithin bei einem Halbmesser $R_1 = 12,700$ m um rund 0,935 m sinkt, wird die Reibungsarbeit so sehr von der Luftwiderstandsarbeit überwogen, daß auf jede 0,300 m Fallhöhe zur Überwindung der letzteren nur etwa 0,001 m zur Überwindung der ersten kommt.

Die durch eine Doppelschwingung bedingte Fallhöhe ist im allgemeinen so klein, daß sie sich zu der vom Schwerpunkte durchmessenen Bogenlänge Δz wie der Sinus des für diese Doppelschwingung maßgebenden Winkels verhält, den wir mit α_1 bezeichnet haben. Wir können deshalb dafür $\Delta z \sin \alpha_1$ setzen und diese Länge in eine der Luftwiderstandsarbeit entsprechende Länge $\Delta s \sin \alpha_1$ und die der Reibungsarbeit entsprechende Länge $\Delta \sigma \sin \alpha_1$ zerlegen, so daß

$$\Delta z \sin \alpha_1 = \Delta s \sin \alpha_1 + \Delta \sigma \sin \alpha_1,$$

$$\Delta z = \Delta s + \Delta \sigma$$

und

$$\sum \Delta s = \sum \Delta z - \sum \Delta \sigma$$

wird.

Die bei einer Doppelschwingung verrichtete Reibungsarbeit läßt sich nach dem Vorstehenden ausdrücken durch

$$0,00000909 (q_1 + q_2) s = (q_1 + q_2) \Delta \sigma \sin \alpha_1.$$

Hätten wir es mit einem steifen Pendelarme zu tun, so wäre

$$s = 4 R_1 \alpha_1$$

und

$$\Delta \sigma = 0,00000909 \cdot \frac{4 R_1 \alpha_1}{\sin \alpha_1}.$$

Weil aber $\alpha_1 / \sin \alpha_1$ zwischen den Grenzen $\alpha_1 = 30$ und $\alpha_1 = 0$ nur wenig von der Einheit verschieden ist, und sich dieser mit abnehmendem α_1 immer mehr nähert, so würden wir für alle Doppelschwingungen annähernd den gleichen Wert $\Delta \sigma = 0,00046$ m setzen können. Nun findet aber bei der Pendelbewegung eine kleine Durchbiegung der Drähte statt, welche den Versuchskörper in den Wechsellagen um etwa 0,07 m über die an der Aufhängestelle zur Drahtrichtung gezogene Tangente voreilen läßt, so daß der von der Bewegung in den Lagern abhängige Weg

$$s_m = 4(R_1 \alpha_1 - 0,07)$$

und für eine beliebige Doppelschwingung

$$\Delta \sigma_m = 0,00046 - \frac{0,000025}{\sin \alpha_1}$$

wird, oder wenn wir diese Strecken ebenso wie die den Wechsellagen entsprechenden Bogenabschnitte in Millimetern ausdrücken

$$(2) \quad \Delta \sigma_{mm} = 0,46 - \frac{0,0025}{\sin \alpha_1}.$$

Dieser negative Wert hat während der ersten Periode, bei welcher $\alpha_1 > 20^\circ$ ist, nur geringe Bedeutung, während er für kleine Winkel α sehr an Bedeutung gewinnt.

Hat man für irgend eine Anzahl Doppelschwingungen $\sum \Delta \sigma$ berechnet, so ergibt sich die entsprechende $\sum \Delta s = s$ nach dem Vorstehenden aus der Differenz zwischen der beobachteten

$$\sum \Delta z \text{ und } \sum \Delta \sigma$$

oder es ist

$$s = \sum \Delta z - \sum \Delta \sigma.$$

Trägt man aber die Anzahl der Doppelschwingungen x als Abszissen und die Abschnitte der Bogenteilung s als Ordinaten

eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf, so ergibt sich eine Kurve, welche mit großer Genauigkeit durch die Gleichung

$$(3) \quad (a + x)(b - s) = C$$

ausgedrückt werden kann.

Diese Kurve geht durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems, so daß für $x = 0, s = 0$ mithin $a b = C$ wird.

Dabei nähern sich die Werte s bei zunehmendem x immer mehr der Bogenlänge $R_1 \alpha_0$, so daß für $x = \infty$ $s = b$ werden muß. Bei meinen Versuchen war aber $R_1 = 12700$ mm, $\alpha_0 = \pi/6$, mithin $b = 6650$ mm.

Hiernach bedarf es nur noch eines zuverlässig beobachteten Wertes s_1 für eine bestimmte Schwingungszahl x_1 , um aus den Gleichungen

$$(a + x_1)(6650 - s_1) = C$$

und

$$a \cdot 6650 = C$$

die beiden Konstanten a und C zu berechnen.

Sind diese bekannt, so läßt sich jeder beliebige Abschnitt s für irgend eine Schwingungszahl x leicht durch die Gleichung berechnen

$$(4) \quad s = 6650 - \frac{C}{a + x}.$$

Die so berechneten Werte stimmen vortrefflich mit den beobachteten Abschnitten unter Berücksichtigung der der Reibung entsprechenden Größen $\Sigma \Delta \sigma$ überein.

Aus vorstehender Gleichung ergibt sich auch die für eine $(x+1)^{\text{te}}$ Doppelschwingung zur Überwindung des Luftwiderstandes erforderliche Bogenlänge

$$(5) \quad \Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}.$$

Setzt man $6650 - s = R_1 \alpha$, so lassen sich diese Beziehungen auch schreiben:

$$(4a) \quad R_1 \alpha = \frac{C}{a + x} \quad \text{und} \quad (5a) \quad \Delta s = \frac{R_1 \alpha}{a + x + 1},$$

wobei $R_1 \alpha$ den auf der Bogenteilung gemessenen Abstand einer Wechsellage bis zu der durch die Drehungsachse gelegten senkrechten Ebene bedeutet.

Diese Gleichungen drücken das Gesetz der Dämpfung der Pendelschwingungen aus und gelten für alle solche Fälle, in denen der Widerstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert.

Bei den mit einer Kugel angestellten Versuchen, welche den Zweck hatten, die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Geschwindigkeit festzustellen, erreichte diese nach 16 Doppelschwingungen eine von ihrem Ausgangspunkte, dem Nullpunkte der Bogenteilung, um 2205 mm entfernte Wechsellage, von denen auf Überwindung der Reibungsarbeit

$$\sum \left(0,46 - \frac{0,0025}{\sin \alpha_1} \right) = 7 \text{ mm}$$

entfielen. Somit ist für $x = 16$, $s = 2198$

$$(a + 16)(6650 - 2198) = C,$$

$$a \cdot 6650 = C,$$

oder

$$a = 32,4076 \quad \text{und} \quad C = 215511.$$

Nachstehende Zusammenstellung 1 enthält die aus Gleichung(4)

$$s = 6650 - \frac{C}{a + x}$$

und aus Gleichung (2)

$$\sum \Delta \sigma = 0,46 x - \sum \frac{0,0025}{\sin \alpha_1}$$

für $x = 0$ bis $x = 500$ berechneten Strecken, sowie deren Summen $z = s + \sum \Delta \sigma$, welche mit der durch Beobachtung gefundenen Kurve (Fig. 1) vortrefflich übereinstimmen.

Dies führt zu folgenden Erwägungen. Die Luftwiderstandsarbeit eines reibungsfreien Pendels ist nach Gleichung(1)

$$(L + D) \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 \sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) \\ = \left(q_1 + \frac{q_2}{2} \right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0),$$

oder

$$\frac{(L + D) \frac{\gamma}{g} 8 g R^2}{q_1 + \frac{q_2}{2}} = \frac{R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)}{\sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1)}.$$

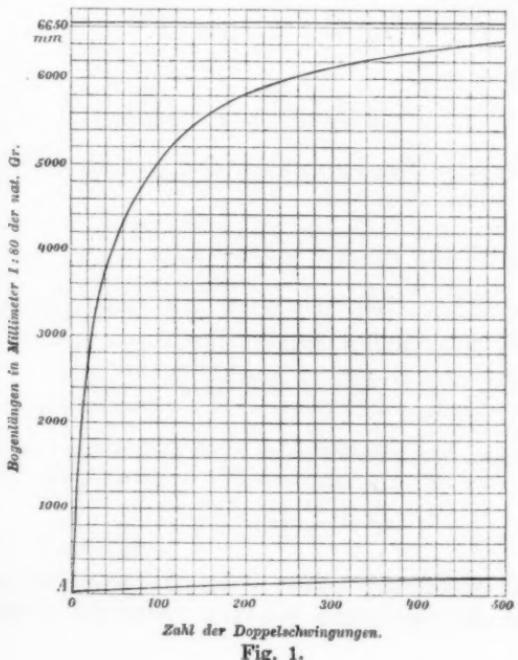
Bei dem vorliegenden Versuch war aber

$$R = 12738 \text{ mm}, \quad q_1 = 4,796 \text{ kg}, \quad q_2 = 0,160 \text{ kg}, \quad \alpha_0 = 30^\circ.$$

Für $x = 16$ und $s = 2198 \text{ mm}$ ergibt sich $\alpha_e = 20^\circ 5' 1,572'$.

Zusammenstellung 1.
 Pendelbewegung einer Kugel.

Schwingungs- zahl x	$s = 6650 - \frac{C}{a+x}$	$\sum A \sigma =$	$x = s + \sum A \sigma$
	Millimeter	Millimeter	Millimeter
1	199,05	0,46	199,51
16	2198	7,3	2205,3
30	3196,8	13,6	3210,4
50	4034,8	22,5	4057,3
70	4555,6	31,4	4587,0
100	5020,1	44,8	5064,9
140	5400	62,3	5462,3
180	5635,4	79,4	5714,8
220	5796,2	96,3	5892,5
260	5918,0	112,8	6025,8
300	6001,7	128,9	6130,6
340	6072,6	144,6	6217,2
380	6127,4	159,7	6287,1
420	6173,6	174,0	6347,6
460	6212,3	187,8	6400,1
500	6245,2	199,9	6445,1



Zahl der Doppelschwingungen.

Fig. 1.

Für eine beliebige Doppelschwingung können wir die Beziehung einführen

$$\alpha_1 = \frac{6650 - s - \frac{\Delta s}{2}}{12700},$$

woraus für die ersten 16 Doppelschwingungen

$$\sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) = 0,4156$$

und

$$\frac{(L + D) \frac{g'}{g} \sin R^2}{q_1 + \frac{q_2}{2}} = 2242,207 = E$$

folgt. Dieser Wert bleibt für alle Schwingungen derselbe, so daß für eine beliebige Doppelschwingung

$$E(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) = R(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0),$$

$$E(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) = \Delta s' \sin \alpha_1$$

und

$$\frac{\Delta s'}{E} = 1 - \cot \alpha_1 \alpha_1$$

gilt. Nun ist

$$1 - \cot \alpha_1 \alpha_1 = \frac{\alpha_1^2}{3} + \frac{\alpha_1^4}{45},$$

da die folgenden Glieder so klein sind, daß sie nicht in Betracht kommen. Somit ist

$$(6) \quad \alpha_1^2 = -7,5 + \sqrt{56,25 + 45 \frac{\Delta s'}{E}}.$$

Darin entsprechen die Werte $\Delta s'$ einem Halbmesser $R = 12738$ mm, während die Abschnitte

$$\Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}$$

einem Bogen vom Halbmesser $R_1 = 12700$ mm angehören, so daß

$$\Delta s' = \frac{12738}{12700} \cdot \frac{6650 - s}{a + x + 1}$$

ist.

Durch Einführung solcher Werte $\Delta s'$ in obige Gleichung lassen sich die zugehörigen Winkel α_1 sowie die entsprechen-

den Bogenabschnitte $6650 - R_1 \alpha_1$ berechnen und mit den Bogenabschnitten $s + (\Delta s/2)$, die wir aus den Gleichungen

$$s = 6650 - \frac{C}{a+x} \quad \text{und} \quad \Delta s = \frac{6650 - s}{a+x+1}$$

für verschiedene Werte von x erhalten, vergleichen.

Die auf beide Weise gefundenen Bogenabschnitte sind in der *Zusammenstellung 2* einander gegenübergestellt.

Zusammenstellung 2.

Schwingungs- zahlen x	1	2	3
	$s + \frac{\Delta s}{2}$	$6650 - R_1 \alpha_1$	
	$s = 6650 - \frac{C}{a+x}$	$a^2 = -7,5 + \sqrt{56,25 + 45 \frac{\Delta s'}{E}}$	$\Delta s = \frac{6650 - s}{a+x+1}$
	Millimeter	Millimeter	Millimeter
16—17	2243	2251	90,11
30—31	3224	3225	54,46
70—71	4555,7	4553,2	20,35
100—101	5028	5026	12,20
200—201	5724,7	5722,8	8,97
300—301	6002,6	6001,2	1,94
400—401	6152,2	6151,6	1,15
500—501	6245,6	6244,9	0,759

Die sehr geringe Abweichung dieser in Kolumn 1 und 2 enthaltenen Werte untereinander und ihre vortreffliche Übereinstimmung mit den beobachteten Bogenabschnitten sind nach zwei Richtungen hin von Bedeutung.

Sie lassen mit Sicherheit erkennen, daß der Luftwiderstand in der Tat auch bei den kleinsten Geschwindigkeiten sich mit deren Quadrat ändert; denn nur in diesem Falle gilt die Gleichung

$$\Delta s' = E(1 - \cotg \alpha_1 \alpha_1).$$

Sie liefern ferner den Beweis, daß die Gleichung

$$(a+x)(b-s) = C$$

bez. die Gleichungen

$$R_1 \alpha = \frac{C}{a+x} \quad \text{und} \quad \Delta s = \frac{R_1 \alpha}{a+x+1}$$

wirklich das Gesetz der Dämpfung der Schwingungsweiten ausdrücken und für alle solche Fälle gelten, in denen der Widerstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert.

Die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestalt der Körper.

Aus der Tatsache, daß der Luftwiderstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert, folgt die Richtigkeit des oben aufgestellten Satzes, wonach die während einer Doppelschwingung zu überwindende Luftwiderstandsarbeit durch das Produkt

$$(L + D) \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1)$$

ausgedrückt werden kann.

Die Luftwiderstandsarbeit ist aber gleich der Schwerkraftsarbeit

$$\left(q_1 + \frac{q_2}{2} \right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)$$

vermindert um die Reibungsarbeit

$$(q_1 + q_2) 0,000\,009\,09 S_m,$$

so daß für eine beliebige Anzahl Doppelschwingungen

$$(L + D) \frac{\gamma}{g} 8 g R^2 \sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1)$$

$= \left(q_1 + \frac{q_2}{2} \right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0) - 0,000\,009\,09 (q_1 + q_2) S_m$
ist.

Von dieser Beziehung wollen wir deshalb ausgehen, um die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestalt der Körper zu ermitteln.

Der von den Aufhängedrähten herrührende Wert D blieb bei sämtlichen Versuchen unverändert, während der Wert L von der Größe und von der Form der verschiedenen Versuchskörper abhing und deshalb durch das Produkt KF ersetzt werden soll.

Dabei verstehen wir unter K einen von der Gestalt des Körpers abhängenden, aber für ähnliche Flächengebilde konstanten Faktor, während F die Projektion des Versuchskörpers auf eine rechtwinklig zu seiner Bewegungsrichtung stehende Ebene bedeutet. Der Widerstand ähnlicher Flächengebilde

ändert sich nämlich im geraden Verhältnisse mit der Größe F . In dieser Beziehung verweise ich auf die Versuche v. Lössls, mitgeteilt in seinem Buche: Die Luftwiderstandsgesetze, Wien 1896, wonach die Proportionalität des Luftwiderstandes mit der Größe der Grundfläche von ihm bei mehr als tausendfach veränderter Flächengröße durch Versuche festgestellt ist.

Die zu meinen Versuchen benutzten Körper hatten teils kreisförmige, teils quadratische bez. rechteckige Grundfläche. Sie waren aus Holz hergestellt und mit Bleikernen versehen, um die Schwerkraftarbeit im Vergleich zur Luftwiderstandsarbeit groß zu machen, und so eingerichtet, daß auf leichte Weise auf beiden Enden verschiedene, wenn auch für jeden Versuch symmetrisch gestaltete, dem Hauptkörper genau angepaßte Gebilde diesem vorgesetzt und sicher damit verbunden werden konnten.

So wurde ein zylindrischer Versuchskörper von 0,0104 qm Querschnitt nacheinander mit ebenen kreisförmigen Flächen, Halbkugelflächen, Ellipsoiden oder Kegelflächen versehen. Ein anderer Versuchskörper hatte prismatische Gestalt mit quadratischem Querschnitt. Er diente zur Ermittlung des Luftwiderstandes seiner ebenen quadratischen Endflächen, von Keilflächen, welche unter verschiedenen Winkeln gegeneinander geneigt waren, von gleichseitigen Pyramiden, Halbzylinderflächen und solchen Zylinderflächen, die in einer Schneide zusammenliefen, aber ebenso wie die Halbzylinder tangential zu den Seitenflächen des Prismas ausließen.

Alle zur Verbindung mit den Versuchskörpern dienenden Teile wurden ebenso wie jene selbst auf Zentigramm genau gewogen, auch wurde bei jedem Versuche der Barometerstand und die Temperatur, letztere auf zehntel Grade Celsius genau aufgezeichnet.

Bei diesen Versuchen wurden, wie oben bereits erwähnt, die Wechsellagen des Pendels von $\alpha_0 = 30^\circ$ bis etwa $\alpha_e = 20^\circ$ beobachtet, weil während dieser Periode die Schwerkraftarbeit im Vergleich zur Reibungsarbeit sehr groß ist und deshalb eine sehr genaue Ermittlung der Luftwiderstandsarbeit gestattet.

In allen Fällen galten die Beziehungen

$$(a + x)(6650 - s) = C \quad \text{und} \quad s = z - \sum A\sigma,$$

worin z die nach x Doppelschwingungen beobachteten Abschnitte der Bogenteilung und $\Sigma \Delta \sigma$ die der Reibungsarbeit entsprechenden Abschnitte bedeuten und für jede Doppelschwingung

$$\Delta \sigma = 0,00000909 \frac{s}{\sin \alpha_1}$$

ist.

Da die Kurve zs vom Anfangspunkte des Koordinatensystems ausgeht, so genügt ein einziger zuverlässiger Wert von s für eine x^{te} Doppelschwingung, um in Verbindung mit der Beziehung $a \cdot 6650 = C$ die Konstanten a und C für jeden Versuch zu berechnen. Weil aber das Pendel sich in seiner Anfangslage nicht genau unter den gleichen Verhältnissen befindet, als wenn es bei freier Schwingung das Ende seiner Bahn erreicht, so habe ich in der Regel einen der ersten und einen der letzten Bogenabschnitte, welche besonders zuverlässig ermittelt waren, der Berechnung der Konstanten zugrunde gelegt.

Als zuverlässig bezeichne ich solche Punkte, bei denen sich die Visierlinie des Pendels bei wiederholten Versuchen scharf in die Richtung des Zeigers wieder eingestellt hatte.

So wurden durch Einführung der entsprechenden Größen $x_1 s_1$, $x_n s_n$ die Gleichungen gewonnen

$$(a + x_1)(6650 - s_1) = C \quad \text{und} \quad (a + x_n)(6650 - s_n) = C$$

und daraus die Konstanten a und C berechnet.

Die Zahl der Doppelschwingungen wurde hierbei so gewählt, daß die letzten Wechsellagen des Pendels für die verschiedenen Versuche möglichst wenig voneinander abwichen, weil es wünschenswert war, für die von der Schwerkraft verrichtete Arbeit tunlichst die gleichen Fallhöhen zu bekommen. Die auf diese Weise berechneten Kurven stimmen mit den beobachteten Bogenlängen sehr genau überein.

Die Kurven Figg. 2 u. 3 enthalten die beobachteten Bogenlängen als Ordinaten im Maßstabe 1 : 30 der natürlichen Größe, während die Zahl der Doppelschwingungen vom Anfangspunkte A des Koordinatensystems auf der Abszissenachse in Drittel-Zentim. abgetragen ist. Diese Kurven lassen auch ohne weiteres die Bogenlängen erkennen, um welche das Pendel

auf seinem Hingange von der durch den Ausgangspunkt gelegten wagerechten Ebene entfernt geblieben ist. Es sind das die den Abszissen 0,5, 1,5, 2,5 etc. entsprechenden Ordinaten.

Die aufgetragenen Kurven lassen für jede Schwingung die Anfangslage und Endlage des Pendels und damit seine Bogenentfernung vom Ausgangsniveau erkennen. Aus diesen ergeben sich aber die Anfangs- und Endausschlagwinkel und somit auch deren arithmetisches Mittel α_1 , so daß für jeden Versuch sich

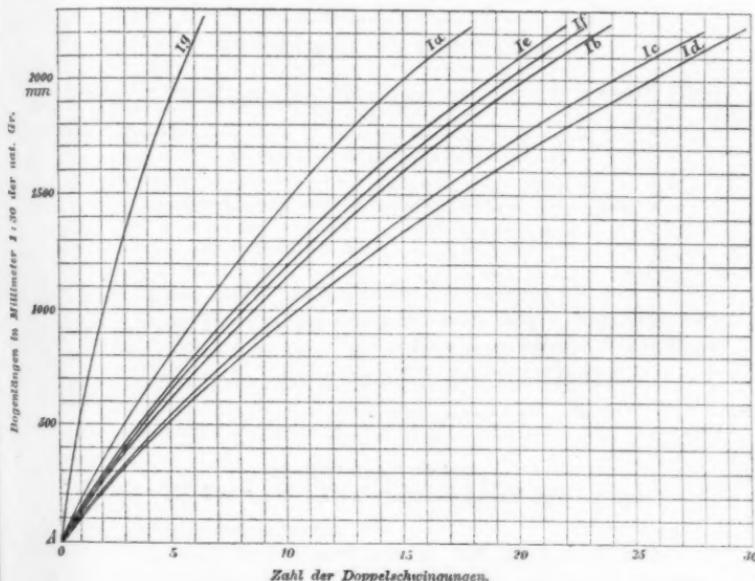


Fig. 2. Vgl. Zusammenstellung I a bis g.

der zur Berechnung des Luftwiderstandes wichtige Wert $\Sigma(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1)$ genau ermitteln läßt.

Schließlich bleibt noch für jeden Versuch der Wert γ/g zu bestimmen. Dieser ist aber bei einem auf den Meerespiegel bezogenen Barometerstand B mm Quecksilber und t° C. Lufttemperatur

$$\frac{\gamma}{g} = \frac{p}{g \cdot 29,272 \cdot 760} \frac{B}{273 + t},$$

und weil der Druck einer Atmosphäre auf 1 qm
 $p = 10334 \text{ kg}$ und $g = 9,81$
ist,

$$\frac{\gamma}{g} = 0,0473515 \frac{B}{273 + t}.$$

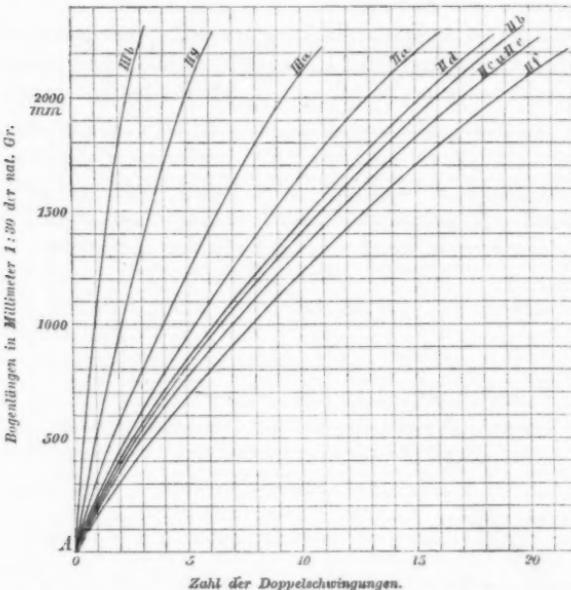


Fig. 3. Vgl. Zusammenstellung II a bis g und III a und b.

Hiernach sind wir in den Stand gesetzt, alle Werte der rechten Seite der aus Gleichung (1) unmittelbar folgenden Beziehung

$$K F + D = \frac{\left(q_1 + \frac{q_2}{2} \right) R \cos(\alpha_e - \cos \alpha_0) - 0,00000909 (q_1 + q_2) S}{8 g R^2 \sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) \frac{\gamma}{g}}$$

aus den Versuchsergebnissen zu berechnen.

Die Fläche F betrug bei den Versuchskörpern mit kreisförmigen Querschnitten im allgemeinen $F = 0,0104 \text{ qm}$, bei den Versuchskörpern mit quadratischem Querschnitte im allgemeinen $F = 0,01 \text{ qm}$, während der von den Aufhängungsdrähten her-

rührende Wert D in allen Fällen derselbe blieb. Um diesen Wert D nun bestimmen zu können, wurde eine besondere Versuchsreihe mit einem anderen größeren Zylinder angestellt, der auch mit ebenen rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen versehen war, aber eine Grundfläche $F = 0,0407 \text{ qm}$ besaß.

Diese Versuche lieferten nun eine zweite Gleichung zur Berechnung der beiden Werte D und K .

So ergeben die Versuche mit dem kleinen Zylinder bei ebenen Endflächen die Werte

$$K \cdot 0,0104 + D = 0,0100033,$$

während die Versuche mit dem großen Zylinder zu der Gleichung führten

$$K \cdot 0,0407 + D = 0,026747.$$

Aus beiden Gleichungen berechnet sich

$$K = 0,553 \quad \text{und} \quad D = 0,00425.$$

Ferner wurden zwei prismatische Versuchskörper mit ebenen quadratischen Endflächen benutzt, von denen der eine eine Grundfläche $F = 0,01 \text{ qm}$, der andere eine solche $F = 0,03 \text{ qm}$ besagt. Diese Versuche führten zu den Gleichungen

$$K \cdot 0,01 + D = 0,0100751$$

und

$$K \cdot 0,03 + D = 0,021725,$$

aus denen sich berechnet

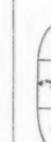
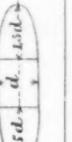
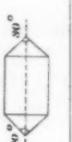
$$K = 0,582 \quad \text{und} \quad D = 0,00425.$$

Bei gleicher Grundfläche bietet also das Quadrat einen etwas größeren Luftwiderstand als die Kreisfläche.

Nachdem der Wert D auf diese Weise ermittelt war, konnte er in gleicher Höhe bei allen übrigen Versuchen von der bei verschiedenen Körperformen auch verschieden ausfallenden Summe $KF + D$ in Abzug gebracht und so die den verschiedenen Körperformen entsprechenden Werte von K berechnet werden, da ja die Grundfläche F in allen Fällen bekannt war.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, wobei der Luftwiderstand $\frac{\gamma}{g} K \cdot F_v^2$ beträgt.

I. Versuchkörper mit kreisförmigem Querschnitte.

Zylinder		R	B	ℓ^0	q_1	q_2	F	K
a Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen	(P)	12,68	763	23,6	7,5235	kg qm	0,160 0,0104	0,553
b Mit tangential anschließenden Halbkugeln		12,68	764	22,4	7,4743	0,160	0,0104	0,305
c Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich dem zyl. Durchm. sind	(d) 	12,68	760,2	23,7	7,9995	0,160	0,0104	0,237
d Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich d, 1,5 fach. cyl. Durchm. sind	(d) 	12,68	763,8	22,8	8,3145	0,160	0,0104	0,225
e Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 45° mit der Achse einschließen		12,68	760,35	23,55	7,4666	0,160	0,0104	0,368
f Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 30° mit der Achse einschließen		12,68	757,2	23,2	7,6099	0,160	0,0104	0,352
g Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen	(P)	12,68	763,2	17,3	7,2198	0,160	0,0407	0,553

II. Versuchskörper mit quadratischem Querschnitte.

Versuche zur Ermittlung des Luftwiderstandes.

II. Versuchskörper mit quadratischen Querschnitten.

	Prisma	R	B	$t \circ$	q_1	q_2	F^*	K
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		in mm Quersects.					
b	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 45° einschließen	12,7	761	20,2	6,678	kg	qm	0,01 0,582
c	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 30° einschließen	12,7	756	20,7	6,71158	0,160	0,01	0,438
d	Mit tangential anschließenden Halbzylindern	12,7	758	20,1	6,7194	0,160	0,01	0,377
e	Mit aus gleichseitigen Dreiecken gebildeten Pyramiden	12,7	759	20,3	6,7376	0,160	0,01	0,462
f	Mit tangential anschließenden zyindrischen Flächen, welche die Achse unter 40° schneiden	12,7	759	20,7	6,72979	0,160	0,01	0,306
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen	12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,03	0,582

III. Versuchskörper mit rechteckigem Querschnitte und rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen, wobei $F = a \cdot b$ und $KF = K_1 \cdot a^3 + K_2 (a \cdot b - a^2)$ ist.

	Prisma	R	B	$t \circ$	q_1	q_2	F^*	a	b	K_1	K_2
a	—	in mm Quersects.									
b		12,7	760	20,8	6,6785	kg	qm	0,015	0,1	0,15	0,582 0,83

Versuchsergebnisse.

Die für die rechnerische Behandlung der einzelnen Versuche erforderlichen Grundlagen, die Pendellängen R , der Barometerstand B , die Temperatur t , das Gewicht des Versuchskörpers q_1 , der Drähte q_2 , die Grundfläche F , die Widerstandsifferenz K sind in den Tabellen I, II und III unter Ia bis Ig, IIa bis IIg, IIIa und IIIb nach näherer Bezeichnung des Versuchskörpers zusammengestellt, während die zugehörigen gleichartig bezeichneten Kurven der Bogenabschnitte für die Schwingungen aus den Kurventafeln Figg. 2 und 3 ersichtlich sind.

Diese Versuche lassen zunächst erkennen, daß der Luftwiderstand der ebenen Flächen kleiner ist als man nach früheren Versuchen annehmen mußte. So hat v. Lössl für ebene rechtwinklig zur Bahn stehende Kreisflächen den Luftwiderstand $\gamma/g 0,83 Fv^2$ und für ebene rechtwinklig zur Bahn stehende quadratische Flächen den Luftwiderstand $\gamma/g 0,86 Fv^2$ gefunden.

Der Faktor K ist also bei meinen Versuchen im ersten Falle im Verhältnis

$$\frac{0,553}{0,83} = 0,666,$$

im zweiten Falle im Verhältnis

$$\frac{0,582}{0,86} = 0,675$$

kleiner als bei den Versuchen v. Lössls.¹⁾

Dessen Versuche sind freilich mit dünnwandigen Platten ausgeführt, während bei den meinigen Körper von einer gewissen Länge verwandt sind, die ja auch bei Fahrzeugen besonders in Betracht kommen.

Bei Versuchskörpern mit kreisförmigem Querschnitte sind tangential an den Zylinder anschließende Rotationsflächen be-

1) Die Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen hat nach den oben erwähnten Mitteilungen Lochners (Elektrotechn. Zeitschr. p. 1079. 1904) innerhalb der Geschwindigkeitsgrenzen zwischen 14 msec und 55,5 msec gefunden, daß der sich mit dem Quadrat der Geschwindigkeit ändernde Luftwiderstand der ebenen Stirnfläche des Wagens auf 1 msec und 1 qm bezogen den Wert (γ/g) $K = 0,0674$ erreicht hat.

sonders geeignet, den Luftwiderstand zu vermindern. So wird dieser bei Ellipsoiden (Versuch Ic), deren große Halbachse gleich dem Durchmesser des Zylinders ist, im Vergleiche zu dem Widerstande ebener Endflächen im Verhältnis

$$\frac{0,237}{0,553} = 0,43$$

verkleinert, wogegen Kegelflächen, deren Erzeugende einen Winkel von 30° mit der Bahnrichtung einschließen, nur eine Verkleinerung des Widerstandes im Verhältnis

$$\frac{0,352}{0,553} = 0,637$$

ergeben.

Auch bei dem prismatischen Körper lieferten tangential zu den Seitenflächen verlaufende, in einer Schneide zusammen treffende Zylinderflächen besonders günstige Ergebnisse. So ergab der Versuchskörper II f, dessen Zylinderflächen die Bahnrichtung unter 40° schneiden, eine Verminderung des Luftwiderstandes im Vergleich zu dem Widerstande der quadratischen ebenen Endfläche wie

$$\frac{0,306}{0,582} = 0,526,$$

während symmetrisch zur Mitte angeordnete Keilflächen, deren Ebenen die Bahnrichtung unter 30° schneiden, sowie aus gleichseitigen Dreiecken gebildete Pyramiden nur Widerstandsverminderungen im Verhältnis wie

$$\frac{0,377}{0,582} = 0,65 \quad \text{bez.} \quad \frac{0,36}{0,582} = 0,62$$

zeigen.

Zu den gleichen Versuchsergebnissen gelangte man, wenn die Achsen derselben Zylinderflächen das eine Mal senkrecht, das andere Mal wagrecht angeordnet wurden, oder wenn die Schnitten der Keilflächen senkrecht oder wagrecht gestellt wurden.

Bei rechteckigen ebenen Endflächen wuchs der Luftwiderstand der Flächeneinheit. Es wurden deshalb mit den Körpern IIIa und IIIb des Verzeichnisses Versuche angestellt.

Der Querschnitt F des ersten betrug rechtwinklig zur Bahn $F = 0,015 \text{ qm}$, wobei die eine Rechteckseite 1,5 mal so lang war als die andere.

Der Querschnitt F des zweiten betrug rechtwinklig zur Bahn $F = 0,059$, wobei die eine Rechteckseite doppelt so lang war als die andere.

Bezeichnen wir die kurze Rechteckseite mit a , die lange Seite mit b , so ergab sich bei beiden Versuchen für den mittleren Teil der Fläche $(b - a)a$ eine Widerstandsziffer $K_1 = 0,83$, wenn für die Flächen $2 \cdot a \cdot a/2$ oder a^2 der für die quadratische Fläche gefundene Wert $K = 0,582$ unverändert beibehalten wird.

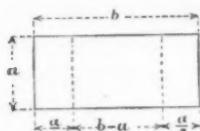


Fig. 4.

Der Luftwiderstand eines Prismas mit rechteckigem Querschnitte und ebenen Endflächen mit den Rechteckseiten a und b bestimmt sich daher durch den Ausdruck

$$\frac{\gamma}{g} (0,582 a^2 + 0,83 (b - a) a) v^2.$$

Bei diesen Pendelbewegungen spielt die Lagerreibung eine nur geringe Rolle. Sie hängt von dem Gewichte des Pendels und seinem Schwingungswege ab. Das Verhältnis der Reibungsarbeit zu der von der Schwerkraft verrichteten Arbeit ist bei gleichem Pendelgewichte daher um so größer, je größer die Zahl der Pendelschwingungen bei gleicher Fallhöhe ist. Daher verhielt sich z. B. die Lagerreibungsarbeit zur Schwerkraftsarbeit bei den Versuchskörpern mit kreisförmigem Querschnitte, und zwar

bei Ia wie 1:287,

bei Id wie 1:177;

bei den Versuchskörpern mit quadratischem Querschnitte, und zwar

bei IIa wie 1:292,

bei IIc wie 1:269.

Abgesehen von einzelnen Versuchen mit großen Querschnittsflächen und dementsprechend kleinen Schwingungszahlen, bei denen die Lagerreibung erheblich kleiner ausfällt, liegt das Verhältnis der Lagerreibung zur Schwerkraftsarbeit des Pendels bei allen übrigen Versuchen innerhalb der durch obige Zahlen festgelegten Grenzen.

Bei diesen Pendelversuchen haben wir es also auf der

einen Seite mit dem Luftwiderstande, auf der anderen Seite mit der Differenz der genau bestimmbarer vom Pendelgewichte verrichteten Schwerkraftsarbit und der ebenfalls genau bestimmbarer und noch dazu nur kleinen Reibungsarbeit in den Lagern zu tun, so daß die hier beschriebenen Versuche eine große Genauigkeit haben erreichen lassen und der hier eingeschlagene Weg eine weitere Klärung der noch wenig erforschten Luftwiderstandsgesetze erwarten läßt.

Hannover, Dezember 1904.

(Eingegangen 8. Januar 1905.)

3. Über zwei Linienspektra des Quecksilbers; von J. Stark.

Inhalt: § 1. Einleitung und Problemstellung. § 2. Methoden. § 3. Tabelle der Wellenlängen des Lichtbogen- und Glimmlichtspektrums von Quecksilber. § 4. Bemerkung über das Auftreten von Banden. § 5. Vorkommen und Intensitätsverteilung des ersten Linienspektrums. § 6. Das zweite Linienspektrum des Quecksilbers. § 7. Die mutmaßlichen Träger der Linienspektra, Folgerungen über mehrfache Spektren. § 8. Struktureller Unterschied zwischen den Spektren verschiedener Teile des Glimmstromes und zwischen Bogen- und Funkenspektren.

§ 1. *Einleitung und Problemstellung.* — Über das Linienspektrum des Quecksilbers sind bereits von folgenden Forschern Messungen angestellt worden: Ångström¹⁾, Plücker²⁾, Gladstone³⁾, Kirchhoff⁴⁾, Miller⁵⁾, Robinson⁶⁾, Huggins⁷⁾, Plücker und Hittorf⁸⁾, Thalén⁹⁾, Lockyer¹⁰⁾, Lecoq de Boisbaudran¹¹⁾, Ciamician¹²⁾, Peirce¹³⁾, Vogel¹⁴⁾, Hartley¹⁵⁾, Hartley und Adeney¹⁶⁾, Kayser und Runge¹⁷⁾, Eder und Valenta.¹⁸⁾

Hiervon sind besonders die Untersuchungen von Kayser und Runge bemerkenswert; einmal weil sie die Wellenlängen

- 1) K. Ångström, Pogg. Ann. **94**. p. 141. 1855.
- 2) H. W. Plücker, Pogg. Ann. **107**. p. 497. 1859.
- 3) J. H. Gladstone, Phil. Mag. **20**. p. 249. 1860.
- 4) G. Kirchhoff, Untersuch. über d. Sonnensp. 1861.
- 5) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**. p. 861. 1862.
- 6) T. R. Robinson, Phil. Trans. **152**. p. 939. 1862.
- 7) W. Huggins, Phil. Trans. **154**. p. 139. 1864.
- 8) H. W. Plücker u. W. Hittorf, Phil. Trans. **155**. p. 1. 1865.
- 9) R. Thalén, Mém. sur la déterm. 1868.
- 10) N. Lockyer, Compt. rend. **78**. p. 1790. 1874.
- 11) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux p. 169. 1874.
- 12) G. L. Ciamician, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien **76**. p. 499. 1877; **77**. p. 839. 1878; **78**. p. 867. 1878.
- 13) C. S. Peirce, Wied. Ann. **6**. p. 597. 1878.
- 14) H. W. Vogel, Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 586. 1879.
- 15) W. N. Hartley, Trans. Dubl. Soc. **1**. 1882.
- 16) W. N. Hartley u. W. E. Adeney, Phil. Trans. **175**. p. 63. 1884.
- 17) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 177. 1891.
- 18) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61**. p. 401. 1894.

mit großer Genauigkeit bestimmten, sodann weil sie die elektrischen Bedingungen für die Emission des Quecksilberspektrums angenähert konstant hielten. Sie erzeugten nämlich das Quecksilberspektrum mit Hilfe eines stationär brennenden Lichtbogens bei Atmosphärendruck. Einen Fortschritt brachten sodann die Messungen von Eder und Valenta, indem diese Autoren durch Variation der elektrischen Versuchsbedingungen und des Dampfdruckes eine große Anzahl neuer Quecksilberlinien auffanden; sie erzeugten nämlich das Quecksilberspektrum durch Flaschenfunken zwischen Quecksilberelektroden bei Atmosphärendruck, mit dem Induktorium ohne Flaschen bei hohem Vakuum und 15—80° C., mit starken Flaschenfunken in erhitzten Vakuumröhren bei 10—1000 mm Druck, endlich mit starken Flaschenfunken bei geringem Druck, während Quecksilber von einem Gefäß durch eine Kapillare nach einem zweiten Gefäß destilliert wurde. Nach dieser letzten Methode erhielten sie das linienreichste Quecksilberspektrum.

Neuere Untersuchungen von Fabry und Perot¹⁾, Zeeman²⁾, Runge und Paschen³⁾ und Lummer⁴⁾ haben festgestellt, daß mehrere scheinbar einfache Quecksilberlinien in eine Anzahl von einzelnen Komponenten durch geeignete Hilfsmittel sich auflösen lassen.

In der erwähnten Untersuchung fanden Eder und Valenta auch ein Bandenspektrum des Quecksilbers auf. Dieses Bandenspektrum haben auch E. Wiedemann und G. C. Schmidt⁵⁾, Kalähne,⁶⁾ Hagenbach und Konen⁷⁾ beobachtet.

Warburg⁸⁾ fand an der positiven Lichtsäule des Glimmstromes in Quecksilberdampf bei kleiner Stromdichte ein völlig kontinuierliches Spektrum im Grünen und Blaugrünen. Diese Beobachtung wurde von E. Wiedemann und G. C. Schmidt und Kalähne bestätigt. Bei Anwendung eines Spektroskopes

-
- 1) Ch. Fabry u. A. Perot, Compt. rend. **128**. p. 1156. 1899.
 - 2) P. Zeeman, Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1901. p. 247.
 - 3) C. Runge u. F. Paschen, Ann. d. Phys. **5**. p. 725. 1901.
 - 4) O. Lummer, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **3**. p. 85. 1891.
 - 5) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Erlanger Ber. 27. Heft. p. 136. 1897.
 - 6) A. Kalähne, Wied. Ann. **65**. p. 826. 1898.
 - 7) A. Hagenbach u. H. Konen, Zeitschr. f. wissensch. Phot. **1**. p. 342. 1903.
 - 8) E. Warburg, Wied. Ann. **40**. p. 14. 1890.

mit geringer Dispersion konnte der Verfasser sie ebenfalls bestätigen. Indessen traten bei größerer Dispersion in der spektrographischen Aufnahme im Blaugrünen und im Blau Banden mit zahlreichen dicht nebeneinander liegenden Linien auf, so daß es fraglich erscheint, ob die spektroskopisch beobachtete Kontinuität nicht auch im Grünen lediglich eine scheinbare ist. Unter Vorbehalt einer späteren Beantwortung dieser Frage sei jenes kontinuierlich sich darbietende Band im Grünen einstweilen dem Bandenspektrum des Quecksilbers zugezählt. Daß Quecksilber neben diesem Bandenspektrum und seinen zwei weiter unten definierten Linienspektren nicht auch ein in allen Teilen kontinuierliches Spektrum¹⁾ besitzt oder besitzen kann, soll mit dem Vorstehenden nicht gesagt sein.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung bestand nicht in einer Steigerung der Genauigkeit in der Ausmessung des Quecksilberspektrums; es wurden ihr vielmehr die von Kayser und Runge, Eder und Valenta ausgeführten Messungen der Wellenlängen des Quecksilbers als genau zugrunde gelegt. Ihre Aufgabe bestand darin, die elektrischen Bedingungen für die Emission des Quecksilberspektrums gut zu definieren, sie nach Möglichkeit konstant zu halten und zu untersuchen, ob die Struktur des Linienspektrums des Quecksilbers abhängig ist von speziellen elektrischen Bedingungen.

Aus zwei Gründen ist gerade Quecksilberdampf hervorragend zur Untersuchung dieser wichtigen Frage geeignet. Einerseits stellt er nämlich ein einatomiges Gas dar; andererseits kann durch ihn sowohl ein Glimmstrom als ein Lichtbogen in konstanter Stärke geleitet werden. Die zu lösende Aufgabe präzisierte sich demnach dahin, an den verschiedenen Teilen des stationär durch reinen Quecksilberdampf fließenden Lichtbogens und Glimmstromes das Quecksilberspektrum photographisch aufzunehmen und dann die Strukturen der erhaltenen Spektren mit den zugehörigen elektrischen Versuchsbedingungen zu vergleichen. Diese letzteren sind in den letzten Jahren ziemlich eingehend erforscht worden, sowohl im Falle des Glimmstromes wie in demjenigen des Lichtbogens.²⁾

Die vorliegende Untersuchung ist eine spezialisierte Fort-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 507. 1904.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 678. 1903.

setzung der in einer früheren Abhandlung¹⁾ des Verfassers mitgeteilten Untersuchungen über die Entstehung der elektrischen Gassspektren. Bezüglich des Aussehens des Glimmstromes und Lichtbogens in Quecksilberdampf sei auf die Figuren der früheren Abhandlung verwiesen.

§ 2. *Methoden.* — Zur Photographie des Quecksilberspektrums diente in den vorliegenden Versuchen ein Prismenspektrograph von Heele (Berlin). Sein Kollimatorobjektiv besitzt eine Brennweite von 29 cm und eine Öffnung von 2,9 cm, sein Kameraobjektiv eine Brennweite von 79 cm und eine Öffnung von 3,4 cm. Seine drei Prismen besitzen einen brechenden Winkel von je 60° . Seine ganze Optik ist aus dem Jenenser ultraviolett durchlässigen Glas²⁾ hergestellt; er gestattet darum Aufnahmen bis zu 3340 Ångström-Einh., bei langer Exposition bis zu 3120.

Als Platten wurden teils gewöhnliche hochempfindliche Trockenplatten, zum größeren Teil aber sensibilisierte Silber-eosinplatten verwendet; als Entwickler diente Hydrochinon in starker Verdünnung. Da das ganze Spektrum nicht in seiner ganzen Ausdehnung (5880 bis 3340) auf derselben Platte scharf erhalten wurde, so wurde es in allen Fällen in zwei Partien bei entsprechend verschiedener Einstellung des Spektrographen aufgenommen, nämlich von 5880 bis 3850 und von 3850 bis 3340. Die Expositionsduer betrug für das Lichtbogenspektrum in der Regel 1 Stunde, für das Glimmlichtspektrum in der Regel 2 Stunden.

Die Ausmessung der Lage der Linien auf dem Negativ wurde in der üblichen Weise mit der Teilmaschine ausgeführt. Es war leicht, eine große Anzahl von Linien in allen Teilen des Spektrums mit Linien zu identifizieren, deren Wellenlängen bereits von Kayser und Runge oder von Eder und Valenta bestimmt worden sind. Die Wellenlängen der übrigen dazwischenliegenden Linien wurden dann in der üblichen Weise durch graphische Interpolation ermittelt.

Da die Dispersion des verwendeten Spektrographen besonders im sichtbaren Gebiet nicht groß ist, so erreichen die vorliegenden Messungen leider nicht die Genauigkeit der Mes-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 506. 1904; Gött. Nachr. 1904, Heft 3.

2) E. Zschimmer, Zeitschr. f. Instrumentenk. 23. p. 360. 1903.

sungen von Kayser und Runge und stehen in dieser Hinsicht auch ein wenig hinter denjenigen von Eder und Valenta zurück.

Um ein Urteil über die Leistungsfähigkeit des verwendeten Spektrographen zu ermöglichen, seien folgende Zahlen mitgeteilt. Bei $\lambda = 5864$ Einh. kamen auf 0,1 mm auf der Trockenplatte 6 Einh. (größter Fehler 1,8 Einh.), bei 4661 auf 0,1 mm 2,6 Einh. (größter Fehler 0,7 Einh.), bei 3520 auf 0,1 mm 0,9 Einh. (größter Fehler 0,3 Einh.).

Der Lichtbogen wurde in konstanter Stärke mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie von 135 Volt erzeugt, seine Stromstärke betrug 2—3 Amp. Er brannte in allen Fällen in einem gasfreien, evakuierten Raum; es wurden also sogenannte Quecksilberlampen verwendet, und zwar in zwei Formen. Erstens wurde verwendet die Herauslampe aus Quarzglas von etwa 7 mm Röhrendurchmesser, zweitens Glasmäppchen (vom Verfasser selbst hergestellt) von etwa 20 mm Röhrendurchmesser; letztere hatten die in der früheren Abhandlung abgebildete Halbkreisform und ein Kondensationsgefäß.

Der Glimmstrom wurde mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie von ungefähr 3000 Volt elektromotorischer Kraft, in einem Falle mit Hilfe einer zwanzigplattigen Influenzmaschine, in konstanter Stärke von 0,08 bis 0,001 Amp. (in der Regel 0,05 Amp.) erzeugt. Als Stromgefäß (von außen elektrisch geheizt) dienten zunächst die auch für den Lichtbogen verwendeten Glasmäppchen, teils auch eine 25 cm lange, 2 cm weite T-förmige Quarzröhre, die eine Kathode aus Quecksilber, eine Anode aus Eisen hatte; bei Anwendung der Influenzmaschine diente eine vertikal aufgestellte 3 cm weite, 30 cm lange Glasröhre mit einer Kathode aus Quecksilber und einer Anode aus Platindraht. Da der Glimmstrom besonders bei niedrigem Gasdruck seine Kathode viel stärker erhitzt als seine Anode, so fand in den verwendeten Röhren immer eine einseitige beträchtliche Verdampfung der Kathoden statt. Die Röhren wurden aus diesem Grunde so aufgestellt, daß das verdampfte Quecksilber, das sich in anderen Teilen der Röhren kondensierte, beständig wieder zur Kathode zurücktropfen konnte.

Im Hinblick auf das bemerkenswerte Resultat, daß das Quecksilber zwei verschiedene Linienspektra besitzt, ist die

Frage nach der Reinheit der photographierten Spektren eine sehr wichtige. Auf diesen Punkt wurde von Anfang an mit großer Sorgfalt geachtet. Aus den nachstehenden Gründen glaubt der Verfasser schließen zu dürfen, daß die photographierten Spektren ausschließlich dem Quecksilber und keinem anderen chemischen Elemente zuzuweisen sind.

Erstens wurde zur Füllung der verwendeten Röhren chemisch reines, destilliertes Quecksilber verschiedener Herkunft verwendet. Zweitens wurden die Röhren längere Zeit an der Pumpe unter beständiger Evakuierung so stark erwärmt, daß das Quecksilber kochte; dieses wurde außerdem, wo es möglich war, mehrmals von einem Röhrenteil nach einem anderen destilliert. Die Gasreste waren daher in allen Fällen gering. Nun mag man einwenden, daß durch die elektrische Strömung auch nach der besten Evakuierung immer wieder Gase frei gemacht werden, sei es aus den Elektroden, sei es vor allem durch chemische Zersetzung der Gefäßwand. Dies ist in der Tat immer der Fall, besonders bei Anwendung des Glimmstromes. In diesem scheinen vor allem die Kanalstrahlen die Gefäßwand stark zu zersetzen; die erwähnte vertikale Röhre mit Quecksilberkathode und Platinanode war an der Pumpe ganz vorzüglich evakuiert und wurde dann bei niedrigem Quecksilberdampfdruck an die Influenzmaschine gelegt, um eine spektrographische Aufnahme der ersten Kathodenschicht (Kanalstrahlen) zu liefern. Die Röhre wurde etwa 90 Min. bei ungefähr 20 000 Volt Kathodenspannung und einer Kathoden-dunkelraumlänge von etwa 2 cm betrieben. Zwar wurde kein neues Spektrum erhalten (vgl. § 5); indes war durch die Kanalstrahlen, welche in der Nähe der Kathodenoberfläche die Glaswand trafen, diese deutlich zerstört und rauh geworden; die Quecksilberoberfläche hatte sich zum Teil mit einer Staubhaut überzogen, und das anfänglich gute Vakuum war durch Gasentwicklung verdorben. Aus diesem Grunde wurde dieser Versuch nicht wiederholt und die verdorbene Röhre von weiteren Versuchen ausgeschlossen, obwohl sie, wie gesagt, noch ein reines Quecksilberspektrum trotz der Gasentwicklung liefert hatte.

In allen öfters verwendeten Röhren blieb indes der Druck der Restgase sehr klein (ungefähr 0,001 bis 0,008 mm), wie an dem Aussehen der Strömung bei niedriger Quecksilbertemperatur

immer wieder festgestellt werden konnte; er war gegenüber dem Dampfdruck des Quecksilbers (1—10 mm) bei Aufnahme von Quecksilberspektren zu vernachlässigen. Ja selbst wenn der Druck von restierendem Stickstoff und Wasserstoff 100—1000 mal größer gewesen wäre, hätte das Spektrum dieser Gase neben dem Quecksilberspektrum höchstens in sehr geringer Intensität erscheinen können; denn wie insbesondere von E. Wiedemann¹⁾ und auch von anderer Seite gezeigt wurde, unterdrückt Quecksilberdampf in beträchtlicher Menge neben Stickstoff und Wasserstoff deren Spektren.

Wie zu erwarten war, lieferten denn auch alle vier verwendeten Röhren (drei Glasmäppen, eine Quarzlampe), obwohl sie nach ihrem Bau und der Herkunft ihres Quecksilbers verschieden waren, genau dieselben Linien für das Lichtbogenspektrum, und die vier Röhren (drei Glas-, eine Quarzröhre), die mit Glimmstrom beschickt wurden, lieferten ebenfalls alle dieselben Linien für das Glimmlichtspektrum. Das Lichtbogenspektrum enthielt alle Linien, die Kayser und Runge für den Lichtbogen erhielten; die Linien, die es mehr enthielt, sind von geringerer Intensität und wurden wahrscheinlich nur aus diesem Grunde von den genannten Forschern nicht beobachtet.

Daß insbesondere das erhaltene Glimmlichtspektrum, das gerade am meisten Interesse in dem vorliegenden Falle beanspruchen darf, rein ist und ausschließlich dem Quecksilber zugehört, dafür dürfte vor allem folgender Umstand bürgen. Wie bereits gesagt, findet von der Quecksilberkathode des Glimmstromes weg intensive Dampfströmung statt. Wäre also im Glimmlicht unmittelbar an der Quecksilberkathode ein geringer Betrag von einem anderen Element vorhanden, so würde er von dem aufsteigenden Quecksilberdampf sofort weggespült werden.

§ 3. Tabelle der Wellenlängen des Lichtbogen- und Glimmlichtspektrums von Quecksilber. — Im nachstehenden sind in Ångström-Einheiten die Wellenlängen mitgeteilt, welche nach den obigen Methoden erhalten wurden. Die hier verzeichneten Intensitäten der Linien des Lichtbogens beziehen sich auf die ziemlich hohe mittlere Temperatur in der positiven Lichtsäule

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 500. 1878; Literatur: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. p. 245; 2. p. 249. Leipzig 1900 und 1902; G. Berndt, Jahrb. d. Rad. und El. 1. p. 223. 1904.

der Quarzlampe. Neben die neu bestimmten Lichtbogenlinien sind die von Kayser und Runge angegebenen Wellenlängen eingetragen. Neben den Linien des Glimmlichtspektrums (Spektrum der negativen Glimmschicht des Glimmstromes) sind die Wellenlängen des linienreichsten Spektrums von Eder und Valenta eingetragen, soweit sie mit den neu ermittelten übereinstimmen. Außer diesen von Eder und Valenta herübergenommenen Linien geben diese Autoren noch eine große Anzahl anderer Linien an. Zwar zeigten die vom Verfasser erhaltenen Glimmlichtphotographien im Blau und Violett noch eine große Anzahl von feinen Linien, die der Verfasser wegen ihrer geringen Intensität nicht ausmaß, und gerade in diesen Teilen des Spektrums geben Eder und Valenta mehr Linien als der Verfasser an. Aber doch sind bei Eder und Valenta relativ intensive Linien an Stellen des Spektrums verzeichnet, wo in den Photographien des Verfassers auch nicht eine Andeutung einer Linie wahrzunehmen ist. Andererseits findet der Verfasser in einigen Teilen des Spektrums, besonders im Ultraviolett mehr Linien als Eder und Valenta. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiderseitigen Angaben ist hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse vorhanden. Für diesen Unterschied ist der mutmaßliche Grund weiter unten in § 8 angegeben.

Lichtbogenspektrum			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	6152,3	1		6152,3	9
—	—		—	—	6125,0	1		—	—
—	—		—	—	6074,5	1		—	—
—	—		—	—	5898,0	1		—	—
5889,1	1	verw. ¹⁾	—	—	5889,1	3	dopp.	5889,1	8
5872,1	1		—	—	5872,1	2		5872,1	8
5864,4	1		—	—	5864,4	2		5864,4	2
—	—		—	—	5854,5	1		5854,5	1
—	—		5804,3	1	—	—		—	—
5790,5	10	umg. ²⁾	5790,5	10 u	5790,5	10	umg.	5790,5	2

1) verw. = verwaschen. 2) umg. = umgekehrt.

Lichtbogenspektrum			Lichtbogen sp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
5769,5	10	umg.	5769,5	10 u	5769,5	10	umg.	5769,5	10
—	—	—	—	—	5727,7	1	—	5727,7	5
—	—	—	—	—	5699,0	1	—	5699,0	3
—	—	—	—	—	5695,7	1	—	5695,7	1
5679,1	5	—	—	—	5679,1	9	—	5679,1	10
—	—	—	—	—	5637,8	1	—	5637,8	7
—	—	—	—	—	5631,0	1	—	—	—
—	—	—	—	—	5576,2	2	—	5576,2	3
—	—	—	—	—	5571,2	1	—	5571,2	8
5557,6	2	—	—	—	5558,6	2	—	5558,6	4
—	—	—	—	—	5541,0	1	—	5541,0	6
—	—	—	—	—	5518,4	1	—	5518,4	3
5461,0	10	—	5461,0	10 u	5461,0	10	umg.	5461,0	10
—	—	—	—	—	5436,5	6	—	—	—
5406,0	1	—	—	—	5406,0	1	verw.	—	—
5398,5	1	—	—	—	5398,5	1	—	5398,5	2
5393,4	1	—	—	—	5393,4	1	—	5393,4	2
—	—	—	—	—	5384,9	1	—	5384,9	1
5378,2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
5365,5	8	—	5365,3	—	5365,5	4	—	5365,5	2
5334,3	1	—	—	—	5334,3	2	—	5334,3	2
—	—	—	—	—	5311,7	1	—	5311,7	4
5294,7	1	—	—	—	5294,7	1	—	5294,7	2
—	—	—	—	—	5242,8	1	—	5242,8	2
—	—	—	—	—	5237,5	1	—	—	—
—	—	—	—	—	5233,8	1	—	5233,8	4
—	—	—	—	—	5224,2	2	—	—	—
—	—	—	—	—	5218,0	1	"	5218,0	7
—	—	—	—	—	5163,2	2	—	5163,2	4
—	—	—	—	—	5158,3	1	"	—	—
—	—	—	—	—	5149,2	2	—	5149,2	4
5135,6	1	—	—	—	5135,6	2	—	5135,6	5
5121,2	1	verw.	—	—	5121,2	1	"	—	—
—	—	—	—	—	5098,4	1	—	5098,4	2
—	—	—	—	—	5083,0	1	—	5083,0	2
5051,8	1	verw.	—	—	5051,8	1	—	5051,8	1
5038,2	1	—	—	—	5038,3	2	—	5038,3	2
4992,5	1	verw.	—	—	4992,5	1	"	4992,5	5
4981,3	1	—	—	—	4981,3	2	—	4981,3	3
4974,0	1	verw.	—	—	4974,0	1	"	4974,0	6

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtsapektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kaiser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
4959,7	2		4959,7	3	4959,7	1	verw.	4959,7	4
4916,4	5		4916,4	5	4916,4	8		4916,4	4
4890,0	1	verw.	—	—	4890,0	1		—	—
4882,0	1	"	—	—	4882,0	1		—	—
—	—		—	—	4867,3	1		4867,3	4
—	—		—	—	4856,6	1		4856,6	3
4826,0	1	"	—	—	4826,0	2		4826,0	8
4797,4	1	"	—	—	4797,4	5		4797,4	8
—	—		—	—	4781,0	1		—	—
4768,1	1	"	—	—	4768,1	1		—	—
—	—		—	—	4762,7	1		—	—
—	—		—	—	4758,4	1		4758,4	3
4744,7	1	"	—	—	4744,7	1		4744,7	6
4729,9	1	"	—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	4722,5	1		—	—
—	—		—	—	4721,8	1		—	—
—	—		—	—	4707,7	2		—	—
—	—		—	—	4661,0	2		4661,0	7
—	—		—	—	4620,5	1		4620,5	1
—	—		—	—	4598,2	1	Band	4598,2	5
—	—		—	—	4562,3	1	verw.	4562,3	2
—	—		—	—	4556,7	1		—	—
—	—		—	—	4558,8	1		4558,8	6
—	—		—	—	4547,0	1		4547,0	2
—	—		—	—	4539,9	1	"	4539,9	1
—	—		—	—	4532,7	1	Band	4532,7	2
—	—		—	—	4530,3	1		4530,3	1
—	—		—	—	4522,9	1	"	4522,9	6
—	—		—	—	4510,5	1	"	—	—
—	—		—	—	4508,7	1	"	—	—
—	—		—	—	4505,2	1	"	—	—
—	—		—	—	4490,3	1		4490,3	3
—	—		—	—	4486,8	4		4486,8	8
—	—		—	—	4461,5	1		4461,5	1
—	—		—	—	4459,3	1		4459,3	3
—	—		—	—	4454,1	1		4454,1	1
—	—		—	—	4446,4	1		4446,4	3
—	—		—	—	4435,8	1		4435,8	3
—	—		—	—	4425,9	1		4425,9	8
—	—		—	—	4408,7	1		—	—

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.			Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck			Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge			Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.		Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—		4401,5	2		4401,5	10
—	—		—	—		4398,2	3		—	—
—	—		—	—		4391,9	1		4391,9	10
—	—		—	—		4385,7	1		4385,7	8
—	—		—	—		4378,7	1		4378,7	8
—	—		—	—		4376,1	1		4376,1	10
4358,6	10		4358,6	10 u		4358,6	10		4358,6	10
4347,7	4		4347,7	5		4347,7	8		4347,7	10
4344,2	1		—	—		4344,2	1		4344,2	2
4339,5	6		4339,5	4		4339,5	8		4339,5	6
—	—		—	—		4327,2	1	verw.	4327,2	5
—	—		—	—		4324,7	1		4324,7	5
—	—		—	—		4315,8	1	"	4315,8	1
—	—		—	—		4308,6	1	"	4308,6	1
—	—		—	—		4301,7	1		4301,7	2
—	—		—	—		4297,6	1		4297,6	5
—	—		—	—		4294,0	1		4292,3	5
—	—		—	—		4290,1	1		4290,1	3
—	—		—	—		4288,2	1		4288,2	2
—	—		—	—		4282,3	1	Banden	—	—
—	—		—	—		4276,7	1		4276,7	3
—	—		—	—		4270,1	2		4270,1	3
—	—		—	—		4267,9	2		—	—
—	—		—	—		4248,9	1		4248,9	5
—	—		—	—		4246,1	1		—	—
—	—		—	—		4242,9	1		—	—
—	—		—	—		4241,7	1		—	—
—	—		—	—		4237,7	2		4237,7	5
—	—		—	—		4234,5	2		4234,5	6
—	—		—	—		4230,1	1		4230,1	7
—	—		—	—		4227,4	1		4227,4	8
—	—		—	—		4225,4	1		4225,4	2
—	—		—	—		4221,6	1		4221,6	6
—	—		—	—		4216,8	2		4216,8	10
—	—		—	—		4206,6	1		4206,6	5
—	—		—	—		4192,4	1		4192,4	5
—	—		—	—		4188,2	1		—	—
—	—		—	—		4186,0	2		4186,0	7
—	—		—	—		4183,0	1		4183,0	1
—	—		—	—		4169,0	1		4169,0	2

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.			Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.		
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck			Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.		
Stark			Kayser u. Bunge			Stark			Eder u. Valenta		
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.		Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	
—	—		—	—		4162,0	1		4162,0	8	
4145,0	1		—	—		4145,0	2		4145,0	2	
—	—		—	—		4124,3	2		4124,3	2	
—	—		—	—		4120,9	1		4120,9	8	
—	—		—	—		4117,5	1		4117,5	3	
4109,1	4		—	—		4109,1	10		4109,1	6	
—	—		—	—		4106,9	2		4106,9	6	
4078,1	7		4078,1	7 u		4078,1	10		4078,1	10	
—	—		—	—		4057,9	1		4057,9	4	
4046,8	10		4046,8	5 u		4046,8	10		4046,8	10	
—	—		—	—		4040,7	1		4040,7	5	
—	—		—	—		4032,8	1		—	—	
—	—		—	—		4024,2	1		—	—	
—	—		—	—		4020,1	1		4020,1	4	
—	—		—	—		4013,7	1		4013,7	6	
—	—		—	—		4011,0	1		4011,0	2	
—	—		—	—		4006,0	2		4006,0	8	
—	—		—	—		4003,5	2		4003,5	4	
—	—		—	—		3999,2	1		3999,2	2	
—	—		—	—		3993,8	1		3993,8	6	
3984,1	10		3984,1	4		3984,1	9		3984,1	10	
—	—		—	—		3978,8	1		3978,8	4	
—	—		—	—		3976,5	1		3976,5	6	
—	—		—	—		3967,9	2		3967,9	8	
—	—		—	—		3964,9	1		3964,9	4	
—	—		—	—		3962,9	2		3962,9	5	
—	—		—	—		3960,2	2		3960,2	5	
—	—		—	—		3954,7	1		3954,7	6	
—	—		—	—		3948,3	2		3948,3	7	
—	—		—	—		3945,2	2		3945,2	6	
—	—		—	—		3942,3	2		3942,3	8	
—	—		—	—		3939,6	1		3939,6	3	
—	—		—	—		3936,7	1		3936,7	5	
—	—		—	—		3930,3	1		3930,3	2	
—	—		—	—		3928,1	1		3928,1	6	
—	—		—	—		3925,5	2		3925,5	8	
—	—		—	—		3922,0	1		3922,0	7	
—	—		—	—		3918,9	2		3918,9	7	
—	—		—	—		3916,4	1		3916,4	5	
—	—		—	—		3914,5	2		3914,5	5	

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.			Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck			Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge			Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	
—	—	—	—	—	3908,9	1	—	3908,9	2	
3906,6	7	—	3908,4	—	3906,6	8	—	3906,6	4	
3900,1	5	—	—	—	3900,1	7	—	3900,1	5	
3881,1	1	—	—	—	3881,1	1	—	3881,1	5	
—	—	—	—	—	3875,2	1	—	3875,2	6	
3860,4	5	—	—	—	3860,4	1	—	3860,4	2	
—	—	—	—	—	3857,5	1	—	3857,5	2	
—	—	—	—	—	3851,2	1	—	3851,2	2	
—	—	—	—	—	3845,1	2	—	3845,1	6	
3844,1	1	verw.	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	3843,2	1	—	3843,2	4	
—	—	—	—	—	3840,5	1	—	3840,5	2	
—	—	—	—	—	3839,4	2	verw.	3839,4	4	
—	—	—	—	—	3832,6	1	“	3832,6	2	
3829,6	1	“	—	—	—	—	—	3829,6	2	
—	—	—	—	—	3829,4	1	“	3829,4	2	
—	—	—	—	—	3826,8	1	“	3826,8	5	
3820,6	5	“	3820,6	1	3820,6	1	“	3820,6	2	
3817,7	1	—	—	—	3817,7	1	“	3817,7	1	
—	—	—	—	—	3816,3	1	“	3816,3	4	
3809,0	1	“	—	—	—	—	—	3809,0	4	
—	—	—	—	—	3807,6	2	—	3807,6	4	
3801,5	3	—	—	—	3801,5	4	—	3801,5	4	
3790,4	6	“	3790,4	2	3790,4	1	—	3790,4	3	
—	—	—	—	—	3776,5	1	—	3776,5	3	
—	—	—	—	—	3774,3	2	—	3774,3	8	
3770,7	4	“	3770,7	2	3770,7	1	—	3770,7	5	
—	—	—	—	—	3766,2	1	—	—	—	
—	—	—	—	—	3759,9	1	—	3759,9	4	
3755,0	2	—	—	—	3755,0	1	—	3755,0	1	
3751,8	4	—	3751,8	4	3751,8	1	—	3751,8	3	
3735,0	1	—	—	—	3735,0	1	—	3735,0	2	
—	—	—	—	—	3729,5	1	—	3729,5	5	
—	—	—	—	—	3709,6	1	—	3709,6	3	
—	—	—	—	—	3708,2	1	—	3708,2	3	
—	—	—	—	—	3705,7	1	—	3705,4	3	
3703,4	4	—	—	—	3703,4	5	—	3703,4	6	
3702,4	2	—	—	—	3702,4	3	—	3702,4	3	
3698,6	1	—	—	—	3698,6	1	—	3698,6	2	
—	—	—	—	—	3693,2	1	—	3693,2	1	
—	—	—	—	—	3691,8	1	—	3691,8	3	

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.			Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.		
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck			Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.		
Stark			Kayser u. Runge			Stark			Eder u. Valenta		
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.		Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	
—	—		—	—		3690,0	1		3690,0	4	
—	—		—	—		3685,2	1		3685,2	6	
3680,7	2		3680,7	4		3680,7	1		3680,7	6	
3663,3	10	umg.	3663,3	5 u		3663,3	10		3663,3	10	
3654,9	10	"	3654,9	5 u		3654,9	9		3654,9	5	
3650,3	10	"	3650,3	10 u		3650,3	9		3650,3	10	
3645,4	1		—	—		—	—		—	—	
—	—		—	—		3644,5	1		3644,5	3	
—	—		—	—		3638,5	4		3638,5	5	
—	—		—	—		3632,5	1		3632,5	1	
—	—		—	—		3631,7	1		—	—	
—	—		—	—		3630,8	4		3630,8	5	
—	—		—	—		3627,6	2		3627,6	1	
—	—		—	—		3620,0	1		3620,0	1	
—	—		—	—		3618,6	3		3618,6	5	
3616,0	2		—	—		3616,0	1		3616,0	2	
—	—		—	—		3615,0	1		—	—	
—	—		—	—		3613,7	3		3613,7	4	
—	—		—	—		3612,5	1		—	—	
—	—		—	—		3610,7	1		3610,7	1	
—	—		—	—		3609,1	1		3609,1	1	
—	—		—	—		3607,6	2		3607,6	5	
—	—		—	—		3606,7	1		—	—	
—	—		—	—		3605,6	4		—	—	
—	—		—	—		3604,2	3		3604,2	2	
3596,8	1		—	—		3596,8	1		—	—	
—	—		—	—		3594,7	1		3594,7	3	
—	—		—	—		3593,7	1		3593,2	3	
3598,1	4	Banden	—	—		3598,1	3		—	—	
3591,4	1		—	—		3591,4	2		—	—	
3589,5	1		—	—		—	—		—	—	
—	—		—	—		3584,4	1		—	—	
—	—		—	—		3582,9	1		—	—	
3579,9	2		—	—		3579,9	2		—	—	
—	—		—	—		3577,7	1		3577,7	2	
—	—		—	—		3573,8	1		—	—	
—	—		—	—		3572,8	1		—	—	
—	—		—	—		3571,2	1		—	—	
—	—		—	—		3564,8	1		—	—	
—	—		—	—		3563,1	1		—	—	
3561,5	5		3561,5	4		—	—		3561,5	5	
3559,4	2		—	—		3559,4	1		—	—	

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.			Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.		
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck			Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.		
Stark			Kayser u. Runge			Stark			Eder u. Valenta		
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.		Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	
—	—		—	—		3558,2	1		—	—	
—	—		—	—		3557,0	1		—	—	
—	—		—	—		3552,5	1		—	—	
—	—		—	—		3549,6	5		3549,6	1	
—	—		—	—		3548,2	1	verw.	—	—	
—	—		—	—		3546,3	1		—	—	
3543,7	6	verw.	3543,7	4		3543,7	2		3543,7	5	
—	—		—	—		3542,0	1		—	—	
—	—		—	—		3539,4	1	"	—	—	
—	—		—	—		3533,5	4		3533,5	2	
—	—		—	—		3528,3	3		—	—	
—	—		—	—		3526,6	1	"	—	—	
3524,5	3	Band	—	—		3524,5	3	"	—	—	
—	—		—	—		3523,0	1		—	—	
—	—		—	—		3522,8	3		—	—	
—	—		—	—		3521,0	1		—	—	
—	—		—	—		3519,1	1		—	—	
—	—		—	—		3515,7	2		—	—	
—	—		—	—		3514,6	1		—	—	
—	—		—	—		3513,2	1		—	—	
—	—		—	—		3512,7	1		—	—	
—	—		—	—		3511,0	1		—	—	
—	—		—	—		3509,8	1		—	—	
—	—		—	—		3508,9	1	"	—	—	
—	—		—	—		3504,3	1	"	—	—	
3502,6	2		—	—		3502,6	1	"	—	—	
—	—		—	—		3498,6	1		—	—	
—	—		—	—		3495,8	1		—	—	
—	—		—	—		3494,5	2		3494,5	1	
—	—		—	—		3493,5	3		—	—	
—	—		—	—		3490,4	1		—	—	
—	—		—	—		3487,5	1		—	—	
—	—		—	—		3485,7	1		—	—	
—	—		—	—		3484,5	1		—	—	
3479,9	2	Band	—	—		3479,9	2		—	—	
—	—		—	—		3478,8	1		—	—	
—	—		—	—		3475,6	1		—	—	
—	—		—	—		3473,6	2		3473,6	1	
3464,3	2		—	—		3472,0	1		—	—	
—	—		—	—		3462,9	1	"	—	—	
—	—		—	—		3459,8	1		—	—	

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kaiser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bew.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	3458,9	1		—	—
—	—		—	—	3456,3	2	verw.	3456,3	1
—	—		—	—	3455,2	1		—	—
—	—		—	—	3452,7	1		—	—
—	—		—	—	3451,1	1		3451,8	1
—	—		—	—	3449,5	1		—	—
3447,9	1	Banden	—	—	3447,9	1	"	—	—
—	—		—	—	3446,2	1	"	—	—
—	—		—	—	3443,9	1	"	—	—
—	—		—	—	3442,6	1		—	—
3437,1	1	verw.	—	—	3437,1	1	"	3437,1	1
3434,7	1	"	—	—	—	—		3434,7	1
3431,7	2	"	—	—	3435,6	1		—	—
—	—		—	—	3431,7	1		3431,7	2
—	—		—	—	3428,5	1		—	—
3427,5	1	Banden	—	—	3427,5	1		—	—
—	—		—	—	3425,8	1	"	—	—
—	—		—	—	3423,5	1	"	3423,5	1
—	—		—	—	3422,5	1		—	—
—	—		—	—	3421,5	1		—	—
—	—		—	—	3419,7	1		—	—
—	—		—	—	3418,0	1		—	—
3415,5	1	verw.	—	—	—	—		3414,9	1
—	—		—	—	3407,1	1		3407,1	1
3405,5	1	Banden	—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3404,0	1		—	—
—	—		—	—	3403,0	1		—	—
—	—		—	—	3400,4	1		—	—
—	—		—	—	3397,7	1		—	—
3396,1	1	verw.	—	—	—	—		3396,1	1
—	—		—	—	3393,9	1	"	—	—
3390,5	8	"	3390,5	8	3390,5	1	"	3390,5	5
—	—		—	—	3388,6	1	"	—	—
—	—		—	—	3386,6	2	"	3386,6	1
—	—		—	—	3382,6	1		—	—
3377,5	1		—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3374,6	1		—	—
3367,0	1	"	3367,0	1	—	—		3366,7	2
—	—		—	—	3363,8	1		—	—
—	—		—	—	3359,5	1		—	—
3351,5	2		3351,5	4	—	—		3351,5	4
3341,7	8		3341,7	5	3341,7	8		3341,7	6

§ 4. Bemerkung über das Auftreten von Banden. — Wie schon erwähnt wurde, haben Eder und Valenta, ferner Hagenbach und Konen bei Quecksilber das Vorhandensein eines Bandenspektrums festgestellt. Auch in der vorliegenden Untersuchung wurden in allen Fällen langer Exposition sowohl im Lichtbogen- wie im Glimmlichtspektrum neben den Linien Banden gefunden. Sie besitzen aber nur eine geringe Intensität und, da außerdem die Dispersion des Apparates eine nicht große war, so wurde bei den meisten Banden auf eine Ausmessung ihrer Linien verzichtet; nur die intensivsten Bandenlinien sind in die vorstehende Tabelle eingetragen. Dazu sei folgendes bemerkt.

Im Lichtbogen treten hauptsächlich im ultravioletten Teil des Spektrums Banden hervor, so bei

3593,1
3524,5
3479,9
3447,9
3427,5
3405,5

Die Linien dieser Banden sind fast alle diffus, es konnte darum nur ihre Kante durch die vorstehenden Zahlen angenähert bestimmt werden.

In viel größerer Zahl und schärferer Ausbildung treten die Banden im Glimmlichtspektrum auf, und zwar hier auch im Grün, Blau und Violett.

Die auch in der vorliegenden Untersuchung wieder festgestellte Tatsache des gleichzeitigen Auftretens von Banden- und Linienspektrum ist in § 7 theoretisch begründet.

§ 5. Vorkommen und Intensitätsverteilung des ersten Linienspektrums. — Unter erstem Linienspektrum sei im nachstehenden immer dasjenige Linienspektrum des Quecksilbers verstanden, welches der Lichtbogen zur Emission bringt; nicht inbegriffen darin seien die im Lichtbogenspektrum vorkommenden Bandenlinien.

Über das Vorkommen des ersten Linienspektrums des Quecksilbers im Lichtbogen wurden folgende Versuche angestellt. Es wurde aufgenommen: das Spektrum der positiven Säule des Lichtbogens in einer Glaslampe mit großem Quer-

schnitt (mäßige Temperatur), das Spektrum der positiven Säule der engen Quarzlampe (hohe Temperatur), das Spektrum der Quecksilberanode einer Glaslampe, das Spektrum des kathodischen Lichtbüschels¹⁾ (höchste Temperatur — hier beträgt nämlich der Querschnitt nur wenige Quadratmillimeter). In allen diesen Teilen des Lichtbogens ist die Struktur des ersten Linienspektrums des Quecksilbers, was Zahl und Wellenlänge der Linien betrifft, die gleiche, also unabhängig von der mittleren Temperatur; dagegen erweist sich, wie die spektrographische Aufnahme und auch die spektroskopische Beobachtung ergab, die Intensitätsverteilung im ersten Linienspektrum als abhängig von der mittleren Temperatur; die langwelligen Linien besitzen im Vergleich zu den kurzwelligen eine um so größere Intensität, je kleiner die mittlere Temperatur ist. Insbesondere ist die grüne Linie $\lambda = 4959,7$ sehr empfindlich gegen eine Änderung der mittleren Temperatur; während sie in der positiven Lichtsäule der weiten Glühlampe nur wenig intensiv war, trat sie bei der höheren Temperatur in der positiven Säule der Quarzlampe deutlich hervor und in dem kathodischen Lichtbüschel strahlte sie mit hellem Glanz fast ebenso intensiv wie $\lambda = 4916,4$.

In den vorstehenden Versuchen variierte wohl beträchtlich die mittlere Temperatur, dagegen blieben die elektrischen Verhältnisse von Fall zu Fall so gut wie konstant. An der Anode und an der Kathode des Lichtbogens ist nämlich der elektrische Spannungsabfall nahezu der gleiche, hier etwa 5, dort 7 Volt, und auch in der positiven Lichtsäule vermag auf der mittleren freien Weglänge der negativen Elektronionen der Spannungsabfall nicht viel über 8 Volt zu steigen. Diese Spannung ist nämlich die Ionisierungsspannung²⁾ der negativen Elektronionen für Quecksilberatome; haben jene 8 Volt frei durchlaufen, so vermögen sie dank ihrer kinetischen Energie neutrale Quecksilberatome durch ihren Stoß zu ionisieren. Wir können darum sagen, daß längs des ganzen Lichtbogens die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen 8 Volt nur in wenigen Einzelfällen übersteigt. Und wenn wir das erste

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 673. 1903.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 5. p. 51. 1904. Handbuch der Physik, herausg. v. A. Winkelmann, Leipzig 1905. p. 499.

Linienspektrum des Quecksilbers einem bestimmten Träger zuordnen, so können wir vorstehende Resultate allgemein auch folgendermaßen formulieren.

Solange in einer Strompartie die Geschwindigkeit der meisten Elektronionen nicht über 8 Volt beträgt, kommt in Quecksilberdampf nur das erste Linienspektrum zur Emission und dessen Struktur sowie die Struktur seines Trägers ist unabhängig von der mittleren Temperatur, variabel mit dieser ist lediglich die relative Intensität der emittierten Wellenlängen.

Das erste Linienspektrum des Quecksilbers kommt auch, und zwar ohne weitere Linien — abgesehen von dem Bandenspektrum — in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes vor, wie spektrophotographisch festgestellt wurde. Dies ist von vornherein zu erwarten. Die positive Lichtsäule des Glimmstromes ist ja prinzipiell dasselbe wie diejenige des Lichtbogens. Es ist in ihr lediglich die Stromdichte und damit auch die mittlere Temperatur geringer; dementsprechend ist hier $\lambda = 4959,7$ sehr schwach, relativ beträchtlich intensiv sind die Banden (§ 7).

Weiter wurde das *erste Linienspektrum* spektrographisch nachgewiesen in der *ersten Kathodenschicht*, deren Leuchten auf die Kanalstrahlen zurückgeführt wird. Ob aber hier neben dem ersten Linienspektrum noch neue Linien auftreten, konnte nicht festgestellt werden, da einerseits die Leuchtintensität der Schicht nur gering war, andererseits die Exposition nicht über 90 Minuten infolge von Gasentwicklung und von Zersetzung der Glaswand verlängert werden konnte (Versuch mit Influenzmaschine). Auch vom ersten Linienspektrum konnten in diesem Falle nur die intensiven Linien erhalten werden.

Endlich wurde das *erste Linienspektrum* an der *negativen Glimmschicht* des Glimmstromes erhalten. Und zwar konnten hier wieder sämtliche Linien gefunden werden, nur einige wenige, die schwächsten, wurden im Glimmlichtspektrum auch nach zweistündiger Exposition noch nicht sichtbar, und zwar diejenigen, welche erst bei hoher mittlerer Temperatur hervortreten. So war die Linie $\lambda = 4959,7$ nur sehr schwach auf den Platten angedeutet. Auch war die Intensität der langwelligen Linien verglichen mit derjenigen der kurzwelligen

groß, im Sinne einer niedrigen mittleren Temperatur. Hieraus ist bereits mit Sicherheit zu schließen, daß *in den untersuchten Fällen die mittlere Temperatur des Glimmlichtes kleiner war als diejenige in irgendeinem Querschnitt der untersuchten Lichtbögen*. Dies ging auch aus einem rohen Vergleich der Temperaturen der Gefäßwände in den zwei Fällen hervor. Auch ein hoher Vergleich des Wattverbrauches auf 1 mm² des kathodischen Lichtbogenbüschels mit demjenigen an der Kathode des Glimmstromes ergibt dies. Sind nämlich Stromstärke, Kathodenfall und Querschnitt beim Lichtbogen bez. 3 Amp., 5 Volt, 4 mm², beim Glimmstrom bez. 0,05 Amp., 500 Volt, 314 mm², so ist der Wattverbrauch beim Lichtbogen rund 3,7, beim Glimmstrom rund 0,07 an der Kathodenoberfläche.

Daß das erste Linienspektrum des Quecksilbers auch in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes auftritt, kann uns nach dem Obigen nicht überraschen. Denn hier bewegen sich neben sehr schnellen Elektronionen jedenfalls auch zahlreiche langsame Elektronionen, so auch Elektronionen von 8 Volt Geschwindigkeit¹⁾. Da dieser Geschwindigkeit nach den Beobachtungen am Lichtbogen das erste Linienspektrum und dessen Träger zugeordnet ist, so haben wir zu erwarten, daß auch in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes im Quecksilberdampf Strahlungsträger vorkommen, welche das erste Linienspektrum des Quecksilbers emittieren. Dagegen kommt hier neben dem ersten Linienspektrum des Quecksilbers und neben Banden ein neues Linienspektrum vor.

§ 6. *Das zweite Linienspektrum des Quecksilbers.* — Als zweites Linienspektrum des Quecksilbers sei die Gesamtheit derjenigen Linien des Glimmlichtspektrums definiert, welche übrig bleiben, wenn aus diesem die Bandenlinien und die Linien des ersten Spektrums fortgenommen werden.

Das Auftreten des zweiten Linienspektrums des Quecksilbers kann seinen Grund nicht in einer Steigerung der mittleren Temperatur haben. Man kann nicht etwa annehmen, daß seine Linien zwar dem ersten Spektrum zugehören, aber erst bei größeren Amplituden der Emissions-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 13. p. 384. 1904. Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 485. 1904.

zentren infolge gesteigerter Temperatur sichtbar werden. Denn wie wir eben festgestellt haben, ist die mittlere Temperatur der Glimmschicht sogar niedriger als im Lichtbogen und *gerade die wenig intensiven Wellenlängen des ersten Spektrums fehlen sogar im Glimmlichtspektrum.*

Die Ursache von dem Auftreten des zweiten Linienspektrums ist in den geänderten elektrischen Versuchsbedingungen zu suchen. Während im Lichtbogen und in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen 8 Volt nicht viel übersteigen kann, besitzen in der negativen Glimmschicht diejenigen Elektronionen (primäre Kathodenstrahlen), welche von der Kathode kommen, eine Geschwindigkeit von mindestens 340 Volt. Soviel beträgt nämlich im Minimum der Kathodenfall¹⁾ des Glimmstromes in Quecksilberdampf an Quecksilber; ist er abnormal, so ist die Geschwindigkeit noch größer. In der negativen Schicht des Glimmstromes kommen also Geschwindigkeiten negativer Elektronionen vor, die mehr als 10 mal größer sind als die Geschwindigkeit, welcher das erste Linienspektrum des Quecksilbers zugeordnet ist.

Nun vermag bereits ein Elektronion von 8 Volt Geschwindigkeit von einem neutralen Quecksilberatom durch seinen Stoß ein Elektron abzutrennen. Diese Fähigkeit muß in gesteigertem Maße ein Elektronion von 340 Volt Geschwindigkeit besitzen. Ja bei dieser Geschwindigkeit ist noch eine weitere Möglichkeit gegeben. Zur Abtrennung eines einzigen Elektrons ist bereits ein bestimmter Energieaufwand notwendig, zur Abtrennung eines weiteren Elektrons von demselben Restatom ist, entgegen den elektrischen Kräften zwischen den zwei restierenden positiven Elementarquanten und dem abzutrennenden Elektron, offenbar noch ein weiterer Energieaufwand notwendig. Während darum negative Elektronionen bei 8 Volt Geschwindigkeit nur ein Elektron von einem neutralen Quecksilberatom abtrennen, mögen sie bei 340 Volt Geschwindigkeit von demselben Atom zwei oder mehr Elektronen abtrennen; im ersten Fall entsteht ein einwertiges, im zweiten Falle ein zwei- oder mehrwertiges positives Atomion.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 15. 1890.

Es ist anzunehmen, daß im Innern des einwertigen positiven Quecksilberions eine andere Kraftverteilung herrscht als im Innern des zweiwertigen Quecksilberions. Demgemäß wird das Spektrum der einwertigen Quecksilberionen eine andere Struktur besitzen als das Spektrum der zweiwertigen Quecksilberionen. Da wir nun das zweite Linienspektrum des einatomigen Quecksilberdampfes nicht durch Steigerung der Amplitude aus dem ersten Linienspektrum entwickeln und darum nicht beide Spektren dem neutralen Atom als Träger zuordnen können, da wir außerdem beobachten, daß das zweite Spektrum bei einer anderen Ordnung der Geschwindigkeit der ionisierenden Elektronen auftritt, so liegt der Schluß nahe, daß *einerseits beide Linienspektra des Quecksilbers positiven Atomionen als Trägern zuzuschreiben sind und andererseits das erste Linienspektrum des Quecksilbers den einwertigen, das zweite den mehrwertigen Quecksilberionen zukommt.*

§ 7. *Die mutmaßlichen Träger der Linienspektren, Folgerungen über mehrfache Spektren.* — Den letzten Sätzen sind bereits hypothetische Elemente beigemischt. An sich mag ihr Wert gering sein, aber da der in ihnen liegende Gedanke als Arbeitshypothese die vorliegende Untersuchung veranlaßte und vielleicht zu weiteren experimentellen Arbeiten Anregung geben mag, so sei des Verfassers Hypothese über die Träger der mehrfachen Spektren eines Elementes hier kurz skizziert.

Bereits in seinem Buche „Die Elektrizität in Gasen“ (Leipzig 1902) hat der Verfasser die Hypothese ausgesprochen, daß das Linienspektrum eines Elementes seinen positiven Atomionen zuzuschreiben sei. Diese Hypothese hat er dann in der im Eingang erwähnten neueren Untersuchung durch die Annahme erweitert, daß das Bandenspektrum bei der Wieder vereinigung von positiven Ionen mit negativen Elektronen zu neutralen Atomen emittiert werde.

Dafür, daß den positiven Atomionen Linienspektren eigen sind, sprechen folgende Tatsachen. Wie der Verfasser zeigte, wird das Leuchten des Linienspektrums eines Gases ausgelöscht, wenn dieses durch ein starkes transversales elektrisches Feld in der Nähe einer Kathode geblasen wird; durch das elektrische Feld werden nämlich aus dem Gase die Elektrizitäts- und

gleichzeitig auch die Strahlungsträger fortgenommen.¹⁾ Führt man in die Mitte eines Glimmstromes in freier Luft Metallsalze ein, so werden, wie Riecke und der Verfasser²⁾ zeigten, nach der Kathode positive Träger getrieben, welche das Linienspektrum des betreffenden Metalles emittieren, auch die Beobachtung Lenards³⁾ gehört hierher, daß in salzhaltigen Flammen die Träger des Linienspektrums des Metalles nach der Kathode zu abgelenkt werden. Eine dritte Erscheinung, welche für die obige Hypothese spricht, ist das Auftreten eines zweiten Linienspektrums bei gesteigerter Geschwindigkeit der ionisierenden negativen Elektronionen.

Aus der Hypothese, daß die Linienspektren den positiven Atomionen eigen sind, folgt zwangslös die spezielle Annahme, daß *ein chemisches Element, welches mehrere Valenzstufen besitzt, entsprechend viele Linienspektren haben kann, die strukturell voneinander verschieden sind*. In der Tat ist Quecksilber, das nach den obigen Darlegungen spektralanalytisch ein- oder mehrwertig auftreten kann, in einer Reihe von Verbindungen einwertig (Merkurosalze), in einer anderen Reihe zweiwertig (Mercurosalze); und analog liefert es in elektrolytischer Lösung einwertige und zweiwertige Ionen.

An die Hypothese über die Träger der Linienspektren gliedert sich organisch die Hypothese über die Träger der Bandenspektren. Die Wiedervereinigung von positiven Atomionen mit negativen Elektronionen haben wir als die einfachste chemische Reaktion zu betrachten und schon früher⁴⁾ hat der Verfasser darauf hingewiesen, daß hierbei eine große Energie menge frei wird; daß hierbei auch Licht, und zwar das Bandenspektrum emittiert wird, hat nichts Befremdliches. Ferner versteht man unter den gegebenen Gesichtspunkten ohne weiteres, daß Linien- und Bandenspektrum notwendigerweise immer gleichzeitig nebeneinander vorkommen; denn wo positive und negative Ionen sind, findet immer Wiedervereinigung statt. Ferner läßt sich, wie bereits⁵⁾ geschehen ist und an anderer

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 529. 1904.

2) E. Riecke u. J. Stark, Phys. Ztschr. 5. p. 537. 1904.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 9. p. 842. 1902.

4) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. p. 84. Leipzig 1902.

5) J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 517. 1904.

Stelle noch näher ausgeführt werden wird, leicht verstehen, warum die relative Intensität des Linienspektrums mit steigender mittlerer Temperatur zunimmt, während die relative Intensität des Bandenspektrums abnimmt.

Endlich ergibt sich aus dem vorhergehenden zwanglos noch folgende Konsequenz. Kommt das Bandenspektrum bei Wiederanlagerung eines negativen Elektrons an ein positives Ion zustande, und sind bei den Ionen eines Elementes mehrere Wertigkeits- oder Dissoziationsstufen vorhanden, so werden dem Elemente auch mehrere Bandenspektra¹⁾ verschiedener Struktur eigen sein, von denen je eines zur Emission kommt bei der Rückbildung einer höheren zu einer tieferen Dissoziationsstufe. So mag Quecksilber beim Übergang seiner zweiwertigen Ionen in einwertige ein Bandenspektrum emittieren und ein anderes Bandenspektrum beim Übergang seiner einwertigen Ionen in neutrale Quecksilberatome.

§ 8. *Struktureller Unterschied zwischen den Spektren verschiedener Teile des Glimmstromes und zwischen Bogen- und Funkenspektren.* — Wie bereits ziemlich viele Autoren festgestellt haben, zeigen bei einer Reihe von Elementen verschiedene Teile des Glimmstromes, vor allem die positive Lichtsäule und die negative Glimmschicht verschiedenartige Spektren, sowohl hinsichtlich der relativen Intensität als der Anzahl der Linien. Für Quecksilberdampf hat die vorliegende Untersuchung das gleiche Resultat ergeben. Ferner ist es eine wohlbekannte Tatsache, daß das Funkenspektrum eines Elementes im allgemeinen viel mehr Linien und dazu eine andere Intensitätsverteilung besitzt als das Bogenspektrum desselben Elementes.

In der bereits mehrfach erwähnten Untersuchung „Über die Entstehung der elektrischen Gasspektren“ hat der Verfasser dargelegt, daß die *Unterschiede in der Intensitätsverteilung* der Spektren verschiedener Stromformen oder Teile desselben Stromes sich erklären lassen aus den Unterschieden in der Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen (elektrischen Temperaturen). Er hat damit nicht die *strukturellen* Unterschiede gemeint, sondern l. c. p. 517 ausdrücklich betont, daß seine

1) H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie 2. p. 229. Leipzig 1902.
Annalen der Physik. IV. Folge. 16.

Ausführungen über die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Spektren (Linien-, Banden- und kontinuierliches Spektrum) bezogen werden müssen. Nach den obigen Ausführungen über mehrfache Spektren desselben Elementes sei nunmehr zur Ergänzung der früheren Ausführungen der Versuch gemacht, die strukturellen Unterschiede der Spektren zu erklären, welche verschiedene Teile derselben Strömung oder verschiedene Stromarten (Lichtbogen, Glimmstrom) zur Emission bringen.

Wie schon dargelegt wurde, ist die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes von einer höheren Ordnung als in der positiven Lichtsäule. Infolgedessen mag dort neben der in der Lichtsäule statthabenden Dissoziation noch eine Dissoziation höherer Ordnung auftreten; es mögen in der Glimmschicht neben dem Linien- und dem zugehörigen Bandenspektrum der positiven Lichtsäule noch neue Linien- samt den zugehörigen Bandenspektren auftreten. Neben der verschiedenen Intensitätsverteilung infolge verschiedener Temperatur wird dann auch dieser strukturelle Unterschied der Spektren eine verschiedene Gesamtfärbung der beiden Strompartien bedingen.

Das Vorstehende gilt für den stationären Glimmstrom von konstanter Stärke. Erzeugt man ihn mit dem Induktorium oder Transformator, so scheinen die strukturellen Unterschiede zwischen den Spektren der Glimmschicht und der Lichtsäule zu verschwinden, die „negativen Pollinien und -banden“ scheinen nun auch in der Lichtsäule oder in allen Teilen der Stromröhre aufzutreten. Dies erklärt sich indes, wie bereits von Lewis¹⁾ erkannt wurde, daraus, daß bei schneller Variation des elektrischen Feldes die Gefäßwände abwechselnd kathodisch geladen und entladen und so für kurze Zeit zu einer Kathode werden; infolgedessen tritt das negative Glimmlicht für kurze Zeit in allen Teilen der Strombahn auf und eine räumliche Trennung der Emission verschiedener Strompartien ist nicht mehr möglich. Dieser Umstand erklärt, warum Eder u. Valenta ebenfalls das zweite Linienspektrum des Quecksilbers neben dem ersten erhielten, obwohl sie nicht mit Absicht die Emission des negativen Glimmlichtes analysierten, sondern lediglich auf die Strom-

1) P. Lewis, *Astrophys. Journ.* 17. p. 258. 1903.

kapillare ihren Spektrographen richteten. Sie ließen ja durch die Kapillare Flaschenfunken schlagen, während der Verfasser konstanten Glimmstrom anwendete. Und der Unterschied der relativen Intensitäten in den beiderseitigen Angaben erklärt sich aus dem Unterschied der mittleren Temperaturen in den zwei Versuchsanordnungen.

Um die strukturellen Unterschiede zwischen den Bogen- und Funkenspektren zu verstehen, hat man sich an die Konstitution des elektrischen Funkens zu erinnern. Wie der Verfasser dargelegt hat,¹⁾ ist ein Funke immer zunächst ein kurz dauernder Glimmstrom mit negativer Glimmschicht und positiver Lichtsäule; bei genügender Stromstärke vermag sich dann der Glimmstrom in einen kurz dauernden Lichtbogen zu verwandeln. In dem stationär brennenden Lichtbogen ist längs der ganzen Strombahn die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen relativ klein. Im Funken ist indes immer eine, wenn auch kurzdauernde Glimmstromphase da mit negativer Glimmschicht und großen Elektronengeschwindigkeiten. Im Funken ist darum während der Glimmstromphase die Möglichkeit zu Dissoziationen höherer Ordnung oder zur Bildung von positiven Ionen größerer Valenzzahl gegeben; und geschieht dies, so zeigt das Spektrum des Funkens nicht bloß eine andere Intensitätsverteilung, sondern auch eine andere Struktur als das Spektrum des Lichtbogens. Dies ist um so mehr der Fall, je mehr im Funken die Glimmstromphase gegen die Lichtbogenphase überwiegt. Dies wird beispielsweise durch Einschaltung von Selbstinduktion bewirkt; hieraus erklärt sich der Einfluß der Selbstinduktion auf die Struktur der Spektren; der Einfluß auf die Intensitätsverteilung ist schon früher besprochen worden.

Hrn. Prof. Riecke sei auch an dieser Stelle für die Förderung Dank gesagt, welche er der vorstehenden Untersuchung hat zuteil werden lassen.

Göttingen, Januar 1905.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 712. 1903.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

4. Zur Elektrodynamik in bewegten Medien; von R. Gans.

Die elektromagnetischen und optischen Erscheinungen in bewegten Medien lassen sich durch die Lorentzsche Theorie¹⁾ und durch die Cohnsche Theorie²⁾ darstellen; doch sind die Cohnschen Gleichungen für beliebige Geschwindigkeiten v der betreffenden Körper auf den Umfang beschränkt, in welchem die Maxwellschen Gleichungen für ruhende Körper Geltung haben, d. h. sie sind beschränkt auf die Optik *einer* Wellenlänge; Dispersion, Absorption, Zirkularpolarisation sind von der Behandlung ausgeschlossen.

Diese Tatsache ist gegenüber der Lorentzschen Theorie ein Mißstand, denn manche Versuche, auf die uns die Lorentzsche Theorie eine mehr oder weniger sichere Antwort gibt, sind im bisherigen Rahmen der Cohnschen Theorie überhaupt nicht diskutabel, so z. B. der Klinkerfüssche Versuch³⁾ (wiederholt von Haga⁴⁾), ob die Absorptionslinien des Na-Dampfes durch die Erdbewegung verschoben werden; ferner der Mascart-sche Versuch⁵⁾ (wiederholt von Lord Rayleigh⁶⁾) über den Einfluß der Erdbewegung auf die Drehung der Polarisationsebene; schließlich die Korrektion am Fresnelschen Mitführungs-koeffizienten infolge des Dopplerschen Phänomens.⁷⁾

Im ersten Abschnitt soll eine Erweiterung der Cohnschen Theorie gegeben werden, so daß sie auch diese Erscheinungen der Optik umfaßt; der zweite Abschnitt löst das Problem des sich mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig bewegenden Elektrons.

-
- 1) H. A. Lorentz, Math. Encycl. 5, 2. p. 14.
 - 2) E. Cohn, Gött. Nachr. 1901. Heft 1; Ann. d. Phys. 7. p. 29. 1902.
 - 3) W. Klinkerfues, Gött. Nachr. p. 226. 1870.
 - 4) H. Haga, Arch. néerl. (2) 6. p. 765. 1901.
 - 5) J. Mascart, Ann. de l'école normale (2) 1. p. 210. 1872.
 - 6) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) 4. p. 215. 1902.
 - 7) Vgl. H. A. Lorentz, „Versuch etc.“ p. 100. Leiden 1895.

Einige Vektorbeziehungen, die im folgenden gebraucht werden, mögen vorangestellt werden:

Bedeuten \mathfrak{A} und \mathfrak{B} beliebige Vektoren, U einen beliebigen Skalar, so gilt

- a) $(\mathfrak{A} [\mathfrak{A} \mathfrak{B}]) = 0$,
- b) $\text{rot rot } \mathfrak{A} = \text{grad div } \mathfrak{A} - A \mathfrak{A}$,
- c) $\text{rot grad } U = 0$,
- d) $\text{div grad } U = A U$,
- e) $\text{div } [\mathfrak{A} \mathfrak{B}] = (\mathfrak{B}, \text{rot } \mathfrak{A}) - (\mathfrak{A}, \text{rot } \mathfrak{B})$,
- f) $\text{rot } [\mathfrak{A} \mathfrak{B}] = \mathfrak{A} \text{div } \mathfrak{B} - \mathfrak{B} \text{div } \mathfrak{A} + (\mathfrak{B} \text{grad}) \mathfrak{A} - (\mathfrak{A} \text{grad}) \mathfrak{B}$,
- g) $\frac{d}{dt} \int_{\sigma} \mathfrak{A}_n d\sigma = \int_{\sigma} d\sigma \left\{ \frac{\partial \mathfrak{A}_n}{dt} + \text{div } \mathfrak{A} \cdot w_n - \text{rot}_n [w, \mathfrak{A}] \right\}$.

In g) bedeutet σ eine beliebige Fläche, w die Geschwindigkeit der Materie, d/dt (bez. $\partial/\partial t$) Differentiation nach der Zeit mit Bezug auf einen festgehaltenen materiellen Punkt (bez. Raumpunkt).

I. Abschnitt. Optische Erscheinungen.

1. Gegenüberstellung der Lorentzschen und der Cohnschen Theorie.

Vor kurzem habe ich¹⁾ eine Ableitung der Cohnschen Gleichungen auf Grund von elektronentheoretischen Vorstellungen gegeben, welche vom Standpunkte ruhenden Äthers aus die prinzipielle Gleichwertigkeit der Lorentzschen und der Cohnschen Theorie zeigt. Ich möchte, um besser verstanden zu werden, ganz kurz die am angegebenen Orte ausführlicher gebrachte Ableitung skizzieren.

Bedeuten E und H elektrische bez. magnetische Feldstärke, σ eine beliebige Fläche mit der Randkurve s , so ist die Arbeit, welche die magnetische Kraft leistet, wenn ein magnetischer Einheitspol auf s um σ herumgeführt wird, $\int H ds$. Nach dem Biot-Savartschen Gesetz ist diese Arbeit proportional der in der Zeiteinheit durch σ geflossenen Elektrizitätsmenge, d. h., wenn wir mit ϱ die Raumdichte der Elektrizität, mit u ihre Geschwindigkeit bezeichnen, der Größe $\int \varrho u_n d\sigma$.

1) R. Gans, Verhandl. d. Heidelberger naturhist.-med. Vereins N. F. 8. p. 208. 1904.

n bedeutet die Normalenrichtung auf σ . Dann ist

$$(1) \quad c \int_s \mathfrak{H} d s = \int_{\sigma} \varrho u_n d \sigma .$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Aus dieser Gleichung leiten wir sowohl die erste Lorentzsche wie die erste Cohnsche Gleichung ab.

Im Leiter sind die Elektronen frei beweglich, sie besitzen keine Gleichgewichtslage, sie erleiden aber bei der Bewegung eine Reibung, so daß ihre Geschwindigkeit proportional der auf sie wirkenden Kraft gesetzt werden kann. Die Polarisationslektronen im Dielektrikum sind an eine Gleichgewichtslage gebunden; die quasielastische Kraft, welche die aus der Gleichgewichtslage verschobenen Elektronen in die Gleichgewichtslage zurückzubringen sucht, ist proportional der Elongation aus der Gleichgewichtslage. Der Äther unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen Dielektrizis; er ist überall vorhanden und hat keine Geschwindigkeit.

Nach Lorentz liegen s und σ im Äther fest; \mathfrak{E} und \mathfrak{H} bedeuten elektrische und magnetische Feldstärken im Äther, d. h. \mathfrak{E} ist die Kraft auf eine im Äther ruhende Elektrizitätsmenge 1; u ist die Geschwindigkeit relativ zum Äther.

Sind N positive Ätherelektronen mit der Ladung e in jeder Volumheit des Äthers vorhanden, so ist die in der Zeiteinheit durch σ hindurchgestromte positive Elektrizitätsmenge $eN \partial I_n / \partial t$, wenn I die Verschiebung aus der Gleichgewichtslage bedeutet. Nun ist aber

$$dI = \alpha e d\mathfrak{E},$$

wo α eine Konstante ist, also ist der Strom der Ätherelektronen:

$$\int \sum \alpha e^2 N \frac{\partial \mathfrak{E}_n}{\partial t} d\sigma .$$

Das Summenzeichen bedeutet, daß über positive und negative Elektronen summiert werden muß.

Für den Äther setzen wir

$$\sum e^2 N \alpha = 1 .$$

Infolge der Elektronen in der Materie kommt noch ein Bestandteil $\int \rho u_n d\sigma$ hinzu, als gilt die Gleichung

$$(2) \quad c \int_s \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \int -\frac{\partial \mathfrak{E}_n}{\partial t} d\sigma + \int \rho u_n d\sigma.$$

Als Analogon schreiben wir die zweite Lorentzsche Gleichung einfach hin.

$$(3) \quad -c \int_s \mathfrak{E} d\mathfrak{s} = \int -\frac{\partial \mathfrak{H}_n}{\partial t} d\sigma.$$

Mit Hilfe von g) wird aus (2) für eine substantielle Fläche σ :

$$(4) \quad c \int_s \left\{ \mathfrak{H} - \left[\frac{w}{c}, \mathfrak{E} \right] \right\} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{E}_n d\sigma + \int \rho v_n d\sigma,$$

wo $v = u - w$ die Relativgeschwindigkeit der Materielelektronen gegen die in der Materie festliegende Fläche σ bedeutet.

Nach Lorentz ist nun die Kraft auf eine mit der Geschwindigkeit w bewegte Elektrizitätsmenge 1

$$(5) \quad \mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \left[\frac{w}{c} \mathfrak{H} \right];$$

ebenso gilt

$$(6) \quad \mathfrak{H}' = \mathfrak{H} - \left[\frac{w}{c} \mathfrak{E} \right].$$

In (4) setzt sich $\int \rho v_n d\sigma$ aus zwei Bestandteilen zusammen: erstens dem Leistungsstrom $\int \lambda \mathfrak{E}'_n d\sigma$ (λ Leitfähigkeit) und zweitens dem Verschiebungsstrom. Dieser ist aber, da

$$dl = \alpha e d\mathfrak{E}'$$

ist,

$$\int \sum \alpha e^2 N \frac{d\mathfrak{E}'_n}{dt} d\sigma.$$

Das gerade d/dt ist gewählt, da es sich um die Verschiebung relativ zur Materie handelt. Für die Materie ist, wenn ϵ die Dielektrizitätskonstante ist,

$$\sum \alpha e^2 N = \epsilon - 1.$$

Also wird aus (4)

$$(7) \quad c \int_s \mathfrak{H}' d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n d\sigma + \int \mathfrak{J}_n d\sigma.$$

\mathfrak{D} ist die elektrische Erregung:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + (\epsilon - 1) \mathfrak{E}' .$$

\mathfrak{J} ist der Leitungsstrom:

$$\mathfrak{J} = \lambda \mathfrak{E}' .$$

Ebenso gilt

$$(8) \quad - c \int \mathfrak{E}' d \mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{B}_n d \sigma .$$

\mathfrak{B} ist die magnetische Erregung:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} .^1)$$

Die Cohnsche Theorie unterscheidet sich dadurch von der Lorentzschen, daß bei Cohn in (1) s und σ in der Materie ruhen, daß ferner \mathfrak{E} und \mathfrak{H} die Kräfte auf die relativ zur Materie ruhende elektrische bez. magnetische Menge 1 sind, und daß $u = v$ die Relativgeschwindigkeit gegen die Materie bedeutet. Dann folgt als Kraft auf die im Äther ruhende Elektrizitätsmenge 1, die sich gegen die Materie mit der Geschwindigkeit $-w$ bewegt,

$$(9) \quad \mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E} - \left[\frac{w}{c} \mathfrak{H} \right] .$$

Ebenso ist

$$(10) \quad \mathfrak{H}_0 = \mathfrak{H} + \left[\frac{w}{c} \mathfrak{E} \right] .$$

(9) und (10) entsprechen (5) und (6).

$\int \rho v_n d\sigma$ setzt sich aus zwei Bestandteilen im Dielektrikum zusammen. Für den Äther ist es

$$\int \sum e^2 N \alpha \frac{d \mathfrak{E}_n}{dt} d\sigma, \text{ wo } \sum e^2 N \alpha = 1 \text{ ist.}$$

Für die Materie ist es

$$\int \sum e^2 N \alpha \frac{d \mathfrak{E}_n}{dt} d\sigma, \text{ wo } \sum e^2 N \alpha = \epsilon - 1 \text{ ist.}$$

Ferner ist $\int \mathfrak{J}_n d\sigma = \int \lambda \mathfrak{E}_n d\sigma$ der Leitungsstrom, also folgt für eine substantielle Fläche σ

$$(11) \quad c \int \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n d\sigma + \int \mathfrak{J}_n d\sigma ;$$

1) Wir beschränken uns auf den Fall $\mu = 1$.

ebenso

$$(12) \quad -c \int \mathfrak{E} d \mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{B}_n d\sigma,$$

wo

$$(13) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E}_0 + (\epsilon - 1) \mathfrak{E},$$

$$(14) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{M}.$$

\mathfrak{M} bedeutet eine eventuell vorhandene Magnetisierung (Ampèresche Molekularströme).

Fassen wir in (11) den Verschiebungsstrom der Materie-elektronen als Konvektionsstrom auf, so folgt

$$(11') \quad c \int \mathfrak{H} d\sigma = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{E}_{0n} d\sigma + \int \varrho v_n d\sigma.$$

2. Dispersion und Absorption.

Wir wollen nun die Dispersion für bewegte Medien auf Grund der vorstehenden Theorie in genau derselben Weise behandeln, wie Drude¹⁾ zunächst für ruhende Körper, dann aber auch für bewegte Medien im Sinne der Lorentzschen Theorie die Maxwellschen Gleichungen erweitert hat. Die folgenden Betrachtungen sind ganz analog den Drudeschen (l.c.).

Die Gleichungen (9) bis (14) sind unsere Grundlage; anstatt (11) benutzen wir (11').

Ein Polarisations-elektron habe die Ladung e , die Masse m , die Beweglichkeit u , die Ablenkung aus der Gleichgewichtslage sei \mathfrak{l} , die Direktionskraft, mit der das Elektron in diese zurückgezogen wird, sei α . Dann gilt die Bewegungsgleichung²⁾

$$(15) \quad m \frac{d^2 \mathfrak{l}}{dt^2} + \frac{1}{u} \frac{d\mathfrak{l}}{dt} + \alpha \mathfrak{l} = e \mathfrak{E}.$$

Auch hier ist absichtlich das gerade d bei den Differenziationen nach der Zeit geschrieben, weil es sich um die relative Bewegung der Elektronen zur Materie handelt.

Die Masse m ist eine Konstante, und nicht von der Geschwindigkeit w der Materie abhängig; denn das Feld wird durch eine gemeinsame Translationsgeschwindigkeit nach Cohn nicht geändert.³⁾

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik p. 352—441. Leipzig 1900.

2) Vgl. P. Drude, l. c. p. 353.

3) Vgl. E. Cohn, l. c. § 4a).

Die Feldstärke \mathfrak{E} sei rein periodisch, dann wird auch \mathfrak{l} dieselbe Periode bekommen; nennen wir die relative Periode von \mathfrak{E} und \mathfrak{l} (d. h. die Periode für einen mitbewegten Beobachter) $T' = 2\pi r'$, so werden \mathfrak{E} und \mathfrak{l} proportional $e^{i/r'}$ sein.

Es ist also

$$(16) \quad \frac{d \mathfrak{l}}{dt} = \frac{i}{r'} \mathfrak{l}, \quad \frac{d^2 \mathfrak{l}}{dt^2} = -\frac{1}{r'^2} \mathfrak{l}.$$

Wie sich leicht ableiten lässt, steht die absolute Periode T , (d. h. die Periode für den im Äther ruhend gedachten Beobachter) zur relativen Periode T' in der Beziehung

$$(17) \quad \frac{T'}{T} = 1 + \frac{w_n}{\omega},$$

wo w_n die Körpersgeschwindigkeit in Richtung der Wellen-normalen und ω die Strahlgeschwindigkeit bedeutet. Wir verzichten auf die Ableitung des in (17) ausgedrückten Dopplerschen Phänomens, da dies genau analog von Drude¹⁾ gewonnen ist.

Substitution von (16) in (15) ergibt

$$(18) \quad \mathfrak{l} = \frac{\frac{e}{m} - \frac{i}{r'^2} + \frac{i}{u r'}}{\frac{e}{m} + \frac{i}{u r'} + \alpha} \mathfrak{E},$$

also

$$(19) \quad v = \frac{d \mathfrak{l}}{dt} = \frac{\frac{e}{m} - \frac{i}{r'^2} + \frac{i}{u r'}}{\frac{e}{m} + \frac{i}{u r'} + \alpha} \frac{d \mathfrak{E}}{dt}.$$

$\rho v = \sum e N v$ ist also zu bilden und in (11') einzusetzen; wir erhalten

$$(20) \quad c \int \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{E}_{0n} d\sigma + \frac{d}{dt} \int \sum \frac{\frac{e^2 N}{m} - \frac{i}{r'^2} + \frac{i}{u r'}}{\frac{e}{m} + \frac{i}{u r'} + \alpha} \mathfrak{E}_n d\sigma.$$

Setzen wir die komplexe Größe

$$(21) \quad \sum \frac{\frac{e^2 N}{m} - \frac{i}{r'^2} + \frac{i}{u r'}}{\frac{e}{m} + \frac{i}{u r'} + \alpha} = \varepsilon' - 1,$$

1) P. Drude, l. c. p. 422.

so bekommt (20) die Form

$$(22) \quad c \int \mathfrak{H} d \mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n d \sigma,$$

wo

$$(23) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E}_0 + (\epsilon' - 1) \mathfrak{E}$$

ist.

(22) und (23) haben genau die Form wie bei Cohn, nur ist $\epsilon' - 1$ komplex und von der Schwingungsdauer abhängig. Es muß also Dispersion und Absorption stattfinden.¹⁾

Um den Einfluß der Erdbewegung zu übersehen, führen wir die Ortszeit t' ein durch die Gleichung

$$(24) \quad t' = t - \frac{w r}{c^2},$$

wo w die konstante Erdgeschwindigkeit, r den Vektor mit den Komponenten x, y, z bedeutet. Dann wird

$$(25) \quad \frac{d \mathfrak{A}}{dt} = \frac{d \mathfrak{A}}{dt'} \quad \text{und} \quad \text{rot } \mathfrak{A} = \text{rot}' \mathfrak{A} - \frac{1}{c^2} \frac{d}{dt'} [w \mathfrak{A}].$$

Hier bedeutet der Strich am Rotationszeichen, daß bei den räumlichen Differentiationen t' konstant bleiben soll und nicht t .

Schreiben wir (22) und (12) in der Differentialform, so lauten sie

$$(26) \quad c \text{rot} \mathfrak{H} = \frac{d \mathfrak{E}_0}{dt} + (\epsilon' - 1) \frac{d \mathfrak{E}}{dt},$$

$$(27) \quad -c \text{rot} \mathfrak{E}_* = \frac{d \mathfrak{H}_0}{dt} + \frac{d \mathfrak{M}}{dt}.$$

Wegen (25) folgt mit Berücksichtigung von (9) und (10)

$$(28) \quad c \text{rot}' \mathfrak{H} = \frac{d}{dt'} \epsilon' \mathfrak{E},$$

$$(29) \quad -c \text{rot}' \mathfrak{E} = \frac{d}{dt'} (\mathfrak{H} + \mathfrak{M}).$$

(28) und (29) gelten in Strenge für das bewegte System, sie haben genau die Form der Maxwellischen Gleichungen für ruhende Medien in der Drudeschen Erweiterung.

Es folgt also in Strenge:

Die Erdbewegung beeinflußt die Dispersions- und Absorptionserscheinungen nicht.

1) Vgl. P. Drude, I. c. p. 357.

Mit diesem Resultat steht der von Haga wiederholte Klinkerfuessche Absorptionsversuch in Einklang.

Aus (12) und (22) können wir genau wie Cohn¹⁾ den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten ableiten; dieser hängt von ϵ' ab. Sind wir weit von einer Eigenperiode der Elektronen entfernt, so ist $\sqrt{\epsilon'} = n$ der Brechungsexponent des Mediums für die relative Periode T' . Infolge des Dopplerschen Phänomens ist aber T' von T verschieden. Es folgt also genau wie bei Lorentz²⁾ die Korrektion am Fresnelschen Mitführungskoeffizienten im Falle dispergierender Medien.

8. Zirkularpolarisation.

Um die Drehung der Polarisationsebene bei natürlich aktiven Medien mit in den Kreis der Betrachtungen ziehen zu können, muß man sich vorstellen, daß bei den hierher gehörenden Stoffen das Molekül eine schraubenförmige Struktur hat; d. h.: wird infolge der elektrischen Kräfte ein Elektron um die Strecke l aus seiner Gleichgewichtslage verschoben, so soll damit zwangsläufig eine kreisförmige Bewegung eines oder mehrerer Elektronen verbunden sein, und zwar soll die Kreisebene die Strecke l zur Achse haben. Die Verschiebung l soll ferner proportional dem Rotationswinkel um l sein.³⁾

Ein solcher Kreisstrom ist äquivalent einer Magnetisierung, und zwar ist die Strömung

$$(30) \quad \mathfrak{J} = c \operatorname{rot} \mathfrak{M}.^4)$$

Wegen der obigen Festsetzungen ist nun aber die Magnetisierung dem Verschiebungsstrom $d\mathfrak{E}/dt$ proportional, es gilt also

$$(31) \quad \mathfrak{M} = j \frac{d\mathfrak{E}}{dt} = j \frac{d\mathfrak{E}}{dt'}$$

Substituieren wir (31) in (29) und setzen

$$(32) \quad \mathfrak{H} + \mathfrak{M} = \mathfrak{B}',$$

1) E. Cohn, l. c. Gleichung (21).

2) H. A. Lorentz, „Versuch etc.“ p. 100. Leiden 1895.

3) Vgl. H. A. Lorentz, ibid. p. 81.

4) Vgl. z. B. E. Cohn, Elektromag. Feld. p. 299. Leipzig 1900 oder H. A. Lorentz, Math. Encycl. 5, 2. p. 207. Leipzig 1904.

so gehen (28) und (29) über in

$$(33) \quad c \operatorname{rot}' \left(\mathfrak{B}' - i \frac{d \mathfrak{E}}{dt'} \right) = \frac{d}{dt'} \mathfrak{E}' \mathfrak{E},$$

$$(34) \quad -c \operatorname{rot}' \mathfrak{E} = \frac{d \mathfrak{B}'}{dt'}.$$

(33) und (34) haben aber genau die Form, wie die entsprechenden Gleichungen bei Drude¹⁾ für ruhende Medien.

Es ergibt sich: *kein Einfluß der Erdbewegung auf die Strahlung in isotropen, natürlich aktiven Medien.* Gerade so gut hätten wir auch kristallinische Medien behandeln können, doch haben wir uns der Einfachheit halber auf isotrope Medien beschränkt. Trotzdem wollen wir, wie auch Lorentz das getan hat, unser Resultat auf die Drehung der Polarisationsebene im Quarz anwenden; dann folgt:

Die Cohnsche Theorie in obiger Erweiterung ist in Übereinstimmung mit den Versuchen von Mascart, die von Lord Rayleigh mit größerer Genauigkeit wiederholt sind.

Lorentz hat auch die Drehung der Polarisationsebene in isotropen Medien behandelt, doch erhält er kein sicheres Resultat. Denn es treten bei ihm²⁾ zwei Terme erster Ordnung in ω/c infolge der Erdbewegung auf, deren Koeffizienten in keiner angebbaren Beziehung zueinander stehen. Die Möglichkeit, daß diese beiden Glieder sich gegenseitig aufheben, ist zwar vorhanden, aber nicht sichergestellt, da man über den Molekularmechanismus nichts ganz Bestimmtes aussagen kann. In einer späteren Arbeit³⁾ kommt Lorentz noch einmal auf diese Frage zurück und gibt die Beziehung zwischen der elektrischen Erregung und der elektrischen Kraft in bewegten Medien an, aus welcher folgen würde, daß die Erdbewegung die Drehung der Polarisationsebene nicht beeinflußt. Er gibt aber zu, daß der von ihm angenommene Mechanismus nicht der einzige mögliche ist.

1) P. Drude, l. c. p. 371.

2) H. A. Lorentz, „Versuch etc.“ p. 118.

3) H. A. Lorentz, Amsterdam Akad. v. Wet. 10. p. 793. 1902.

II. Abschnitt. Dynamik des Elektrons.

Planck¹⁾ wies anlässlich der Karlsbader Naturforscherversammlung darauf hin, daß die Abrahamschen Formeln über die Dynamik des Elektrons durchaus auf den Lorentzschen Gleichungen fußen, und stellte die Frage, wie die Rechnung sich gestalten würde, falls man von den Cohnschen Grundgleichungen ausginge.

Im folgenden soll das Problem eines mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig fliegenden Elektrons behandelt werden. Es wird sich zeigen, daß wir das Feld und die Energie berechnen können, woraus sich sofort die longitudinale Masse für den Fall quasistationärer Bewegung ergibt. Die transversale Masse erhalten wir so jedoch nicht. Das liegt daran, daß in der Cohnschen Theorie keine elektromagnetische Bewegungsgröße existiert. Um auch die transversale Masse zu erhalten, müßte man z. B. das Problem des sich auf einem Kreise bewegenden Elektrons behandeln.

1. Formulierung des Problems.

Unter einem Elektron stellen wir uns eine nichtleitende Kugel vor von der Dielektrizitätskonstante und Permeabilität des Äthers. Es ist also $\epsilon = 1$, $\mu = 1$. Diese Kugel sei mit gleichförmiger Raumdichte ϱ geladen und außerdem noch mit der gleichförmigen Oberflächendichte ϱ_o . Setzen wir dann entweder $\varrho_o = 0$ oder $\varrho = 0$, so ergeben sich die von Abraham behandelten Fälle konstanter Raumdichte oder konstanter Flächendichte.

Gleichung (11) des vorigen Abschnittes geht dann über in

$$(35) \quad c \int \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n d\sigma .$$

Gleichung (12) lautet

$$(36) \quad -c \int \mathfrak{E} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{B}_n d\sigma ,$$

wo die Bedeutung von \mathfrak{D} und \mathfrak{B} für $\epsilon = 1$, $\mu = 1$ sich aus (9), (10), (13), (14) ergibt:

$$(37) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \left[\frac{w}{c} \mathfrak{H} \right] ,$$

$$(38) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \left[\frac{w}{c} \mathfrak{E} \right] .$$

1) M. Planck, Physik. Zeitschr. 4. p. 57. 1904 (in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von Abraham).

Ferner ist

$$(39) \quad \operatorname{div} \mathfrak{D} = \varrho,$$

$$(40) \quad \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0.$$

Durch Anwendung von g) auf (35) und (36) schreiben diese sich

$$(35') \quad c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c} \mathfrak{D} \right] \right\} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{v},$$

$$(36') \quad -c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c} \mathfrak{B} \right] \right\} = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}.$$

Führen wir anstatt des in (35') und (36') gültigen ruhenden Bezugssystems ein mit der Geschwindigkeit \mathfrak{v} bewegtes System ein, und haben die Körperteilchen gegen dieses bewegte System die relative Geschwindigkeit \mathfrak{p} , so daß

$$(41) \quad \mathfrak{w} = \mathfrak{v} + \mathfrak{p},$$

wo \mathfrak{v} zwar von der Zeit abhängen kann, aber von den Koordinaten unabhängig ist, und bezeichnen wir eine Differentiation nach der Zeit bei ruhenden relativen Koordinaten mit $\delta/\delta t$, so ist

$$(42) \quad \frac{\delta}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathfrak{v} \operatorname{grad}).$$

Aus (35'), (36'), (37), (38) folgt (vgl. Cohn, l. c. § 3)

$$(35'') \quad c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{p}}{c} \mathfrak{D} \right] \right\} = \frac{\delta \mathfrak{D}}{\delta t} + \operatorname{div} \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{p},$$

$$(36'') \quad -c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{p}}{c} \mathfrak{B} \right] \right\} = \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta t},$$

$$(37'') \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{v} + \mathfrak{p}}{c}, \mathfrak{H} \right],$$

$$(38'') \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{v} + \mathfrak{p}}{c}, \mathfrak{E} \right].$$

Da das Feld quasistationär sein soll, so ist $\delta/\delta t = 0$, das Elektron soll starr sein, also ist im Elektron $\mathfrak{p} = 0$; die Umgebung soll ruhen, also ist außerhalb des Elektrons $\mathfrak{p} = -\mathfrak{v}$.

Dann folgt für den Innenraum aus (35'') bis (38'') sowie (39) und (40)

$$(43) \quad \operatorname{rot} \mathfrak{H} = 0,$$

$$(44) \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0,$$

$$(45) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}, \mathfrak{H} \right],$$

$$(46) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \left[\frac{v}{e} \mathfrak{E} \right],$$

$$(47) \quad \operatorname{div} \mathfrak{D} = \varrho,$$

$$(48) \quad \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0.$$

Setzen wir den Wert für \mathfrak{D} aus (45) in (47) ein und benutzen e), so folgt wegen (48)

$$(49) \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = \varrho$$

und ebenso

$$(50) \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0.$$

Wegen (48) und (44) dürfen wir setzen

$$(51) \quad \mathfrak{H} = -\operatorname{grad} \psi_i,$$

$$(52) \quad \mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \Phi_i.$$

Dann wird aus (49) und (50)

$$(53) \quad \Delta \psi_i = 0,$$

$$(54) \quad \Delta \Phi_i = -\varrho.$$

Im Außenraum ergibt sich aus (35'') bis (38'') sowie (39) und (40)

$$(55) \quad \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} - \left[\frac{v}{e} \mathfrak{D} \right] \right\} = 0,$$

$$(56) \quad \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} + \left[\frac{v}{e} \mathfrak{B} \right] \right\} = 0,$$

$$(57) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E},$$

$$(58) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H};$$

also

$$(59) \quad \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} - \left[\frac{v}{e} \mathfrak{E} \right] \right\} = 0,$$

$$(60) \quad \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} + \left[\frac{v}{e} \mathfrak{H} \right] \right\} = 0.$$

$$(61) \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0,$$

$$(62) \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0.$$

Wegen (59) und (60) können wir setzen:

$$(63) \quad \mathfrak{H} - \left[\frac{v}{e} \mathfrak{E} \right] = -\operatorname{grad} \psi_a,$$

$$(64) \quad \mathfrak{E} + \left[\frac{v}{e} \mathfrak{H} \right] = -\operatorname{grad} \Phi_a.$$

Bilden wir die Divergenz von (63) und (64), benutzen e) sowie (61) und (62), so erhalten wir

$$(65) \quad \left(\frac{v}{c}, \text{rot } \mathfrak{E} \right) = -\Delta \Psi_a,$$

$$(66) \quad - \left(\frac{v}{c}, \text{rot } \mathfrak{H} \right) = -\Delta \Phi_a.$$

Bilden wir die Rotation von (63) und (64) und benutzen f) und c), so folgt

$$(67) \quad \text{rot } \mathfrak{H} + \left(\frac{v}{c} \text{grad} \right) \mathfrak{E} = 0,$$

$$(68) \quad \text{rot } \mathfrak{E} - \left(\frac{v}{c} \text{grad} \right) \mathfrak{H} = 0.$$

Substituieren wir diese Werte in (65) und (66), so wird

$$(69) \quad \left(\frac{v}{c}, \left(\frac{v}{c} \text{grad} \right) \mathfrak{H} \right) = -\Delta \Psi_a,$$

$$(70) \quad \left(\frac{v}{c}, \left(\frac{v}{c} \text{grad} \right) \mathfrak{E} \right) = -\Delta \Phi_a.$$

Ersetzen wir hier \mathfrak{H} und \mathfrak{E} durch (63) und (64) und benutzen a), so folgt

$$(71) \quad \left(\frac{v}{c}, \left(\frac{v}{c} \text{grad} \right) \text{grad } \Psi_a \right) = \Delta \Psi_a,$$

$$(72) \quad \left(\frac{v}{c}, \left(\frac{v}{c} \text{grad} \right) \text{grad } \Phi_a \right) = \Delta \Phi_a.$$

Lassen wir v in die x -Richtung fallen und setzen $v/c = \beta$, so ist

$$(71') \quad (1 - \beta^2) \frac{\partial^2 \Psi_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_a}{\partial z^2} = 0,$$

$$(72') \quad (1 - \beta^2) \frac{\partial^2 \Phi_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi_a}{\partial z^2} = 0.$$

Da die Gleichungen (59) und (60) an der Oberfläche σ des Elektrons in (43) und (44) übergehen, wenn v draußen konstant, drinnen aber Null ist, so folgt in bekannter Weise, daß die Tangentialkomponenten von (63) und (64) stetig in die von (51) und (52) übergehen, oder da es bei Φ und Ψ auf eine willkürliche Konstante nicht ankommt, so folgt:

Φ und Ψ sind im ganzen Raum stetig.

Aus der Endlichkeitsbedingung der Energie folgt ferner:

Φ und Ψ verschwinden im Unendlichen wie $1/R$.

Die Normalkomponente von \mathfrak{B} muß an σ stetig sein, während die Normalkomponente von \mathfrak{D} , entsprechend der Flächendichte ϱ_σ einen endlichen Sprung aufweist. Es ist also:

$$(73) \quad \mathfrak{B}_n^a - \mathfrak{B}_n^i = 0,$$

$$(74) \quad \mathfrak{D}_n^a - \mathfrak{D}_n^i = \varrho_\sigma.$$

Wegen (57) und (58) ist aber

$$\mathfrak{B}_a = \mathfrak{H}_a,$$

$$\mathfrak{D}_a = \mathfrak{E}_a$$

und wegen (45) und (46)

$$\mathfrak{B}_i = \mathfrak{H}_i + [\beta \mathfrak{E}_i],$$

$$\mathfrak{D}_i = \mathfrak{E}_i - [\beta \mathfrak{H}_i].$$

Führen wir Polarkoordinaten r, ϑ, φ um die Translationsachse x ein und benutzen die symmetrische Verteilung von ϱ und ϱ_σ um die x -Achse, so folgt $\partial/\partial\varphi = 0$; und da ferner $\beta_\varphi = 0$ ist, so wird aus (73) und (74)

$$(73') \quad \mathfrak{H}_n^a - \mathfrak{H}_n^i = 0,$$

$$(74') \quad \mathfrak{E}_n^a - \mathfrak{E}_n^i = \varrho_\sigma.$$

Wir drücken $\mathfrak{E}_n^a, \mathfrak{H}_n^a, \mathfrak{E}_n^i, \mathfrak{H}_n^i$ durch Φ und Ψ mit Hilfe von (63), (64), (51), (52) aus und finden:

$$\mathfrak{E}_n^a = -\frac{1}{1-\beta^2} \left\{ (1-\beta^2) \frac{\partial \Phi_a}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Phi_a}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Phi_a}{\partial z} \cos nz \right\},$$

$$\mathfrak{H}_n^a = -\frac{1}{1-\beta^2} \left\{ (1-\beta^2) \frac{\partial \Psi_a}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Psi_a}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Psi_a}{\partial z} \cos nz \right\},$$

$$\mathfrak{E}_n^i = -\left\{ \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Phi_i}{\partial z} \cos nz \right\},$$

$$\mathfrak{H}_n^i = -\left\{ \frac{\partial \Psi_i}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Psi_i}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Psi_i}{\partial z} \cos nz \right\}.$$

Also lauten die Grenzbedingungen:

$$(75) \quad \begin{cases} \frac{1}{1-\beta^2} \left\{ (1-\beta^2) \frac{\partial \Phi_a}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Phi_a}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Phi_a}{\partial z} \cos nz \right\} \\ - \left\{ \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Phi_i}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Phi_i}{\partial z} \cos nz \right\} = -\varrho_\sigma, \end{cases}$$

$$(76) \quad \begin{cases} \frac{1}{1-\beta^2} \left\{ (1-\beta^2) \frac{\partial \Psi_a}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Psi_a}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Psi_a}{\partial z} \cos nz \right\} \\ - \left\{ \frac{\partial \Psi_i}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Psi_i}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Psi_i}{\partial z} \cos nz \right\} = 0. \end{cases}$$

2. Eindeutigkeitsbeweis.

Es soll gezeigt werden, daß Φ und ψ bei gegebener Ladungsdichte ϱ und ϱ_a eindeutig bestimmt sind. Wir bilden nach bekannter Art unter der Annahme zweier möglicher Funktionen Φ_1 und Φ_2 die Funktion

$$\Omega = \Phi_1 - \Phi_2.$$

Dann ist wegen (54)

$$(54a) \quad \Delta \Omega_i = 0;$$

wegen (72) ist

$$(72a) \quad (1 - \beta^2) \frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial z^2} = 0.$$

An σ ist

$$(77) \quad \Omega_i = \Omega_a;$$

im Unendlichen ist

$$(78) \quad \Omega_a = 0 \text{ wie } 1/R.$$

Wegen (75) ist

$$(75a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1 - \beta^2} \left\{ (1 - \beta^2) \frac{\partial \Omega_a}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Omega_a}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Omega_a}{\partial z} \cos nz \right\} \\ - \left\{ \frac{\partial \Omega_i}{\partial x} \cos nx + \frac{\partial \Omega_i}{\partial y} \cos ny + \frac{\partial \Omega_i}{\partial z} \cos nz \right\} = 0. \end{array} \right.$$

Durch partielle Integration ergibt sich folgende Identität:

$$(79) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int dS \left\{ \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ + \int dS \frac{1}{1 - \beta^2} \left\{ (1 - \beta^2) \left(\frac{\partial \Omega_a}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_a}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_a}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ = \int d\sigma \Omega_i \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial x} \cos nx + \dots \right) - \int_{S_i} dS \Omega_i \Delta \Omega_i \\ - \int d\sigma \Omega_a \frac{1}{1 - \beta^2} \left\{ (1 - \beta^2) \frac{\partial \Omega_a}{\partial x} \cos nx + \dots \right\} \\ - \frac{1}{1 - \beta^2} \int_{S_a} dS \Omega_a \left\{ (1 - \beta^2) \frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial x^2} + \dots \right\}. \end{array} \right.$$

Wegen der obigen Bedingungen ist die rechte Seite Null.

Wir beschränken uns auf den Fall $\beta < 1$, d. h. Unter-

lichtgeschwindigkeit; dann ist der Integrand auf der linken Seite eine wesentlich positive Funktion; es folgt

$$\Omega = \text{konst.},$$

und zwar wegen (78)

$$\Omega = 0.$$

Ebenso folgt, daß die Differenzfunktion

$$\Gamma = \Psi_1 - \Psi_2 = 0$$

ist. Φ und Ψ sind durch obige Bedingungen also eindeutig bestimmt.

3. Integration der Differentialgleichungen; longitudinale Masse.

Da Ψ denselben Bedingungen genügt wie Γ , so folgt

$$(80) \quad \Psi = 0.$$

Im Innenraum bestimmt sich Φ als Potential der statischen Verteilung, Φ ist also auf der Oberfläche σ konstant.

Im Außenraum ist

$$(72') \quad (1 - \beta^2) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0.$$

$$(81) \quad \Phi = \text{konst. an } \sigma.$$

Die Konstante bestimmt sich durch die Gesamtladung e

$$(82) \quad \int_{\sigma} d\sigma \frac{1}{1 - \beta^2} \left\{ (1 - \beta^2) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cos nx + \dots \right\} = -e.$$

Für den Außenraum folgt ferner aus (63) und (64)

$$\mathfrak{E}_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad \mathfrak{E}_y - \beta \mathfrak{H}_z = - \frac{\partial \Phi}{\partial y}; \quad \mathfrak{E}_z + \beta \mathfrak{H}_y = - \frac{\partial \Phi}{\partial z},$$

$$\text{also} \quad \mathfrak{H}_x = 0; \quad \mathfrak{H}_y = -\beta \mathfrak{E}_z; \quad \mathfrak{H}_z = \beta \mathfrak{E}_y,$$

$$(83) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x}, & \mathfrak{H}_x = 0, \\ \mathfrak{E}_y = - \frac{1}{1 - \beta^2} \frac{\partial \Phi}{\partial y}, & \mathfrak{H}_y = - \frac{\beta}{1 - \beta^2} \frac{\partial \Phi}{\partial z}, \\ \mathfrak{E}_z = - \frac{1}{1 - \beta^2} \frac{\partial \Phi}{\partial z}, & \mathfrak{H}_z = - \frac{\beta}{1 - \beta^2} \frac{\partial \Phi}{\partial y}. \end{cases}$$

Die Gleichungen (72'), (81), (82), (83) gelten auch nach der Lorentzschen Theorie.¹⁾ Unser Φ entspricht Abrahams φ .

Im Außenraum sind also die Feldstärken nach der Lorentzschen und nach der Cohnschen Theorie identisch.

Ist v die Geschwindigkeit eines Volumteilchens, so ist nach Cohn²⁾ die Energie

$$W = \int dS \left\{ \frac{1}{2} (\mathcal{E} \cdot \mathcal{D} + \mathfrak{H} \mathfrak{B}) + \left(\frac{w}{c}, [\mathcal{E} \mathfrak{H}] \right) \right\}.$$

Nun ist aber im Außenraum $w = 0$, also $\mathcal{D} = \mathcal{E}$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$; im Innenraum ist wegen (80) und (51) $\mathfrak{H} = 0$, also folgt

$$(84) \quad W = \int dS \frac{1}{2} (\mathcal{E}^2 + \mathfrak{H}^2),$$

genau wie nach Lorentz.

Da im Außenraum \mathcal{E} und \mathfrak{H} mit den Werten der Lorentzschen Theorie übereinstimmen, so ist der Beitrag vom Außenraum zu W derselbe wie bei Lorentz.

Im Innenraum ist für den Fall $\varrho = 0$ (also Flächenladung) $\Phi = \text{konst.}$, d. h. $\mathcal{E} = 0$, also haben wir auch hier die Lorentz-Abrahamschen Werte.

Im Falle der Flächenladung ist also die Energie W nach Cohn und nach Abraham identisch.

Aus der Energie findet man im Falle quasistationärer Bewegung die longitudinale Masse

$$(85) \quad \mu_s = \frac{1}{|v|} \frac{dW}{d|v|},$$

also ist auch hier für Flächenladung Übereinstimmung vorhanden.

Liegt außerdem noch eine räumliche Verteilung ϱ vor, so kommt im Innern ein Beitrag zur Energie hinzu, nämlich die Energie der statischen Verteilung ϱ . Da dieser Beitrag aber von der Geschwindigkeit unabhängig ist, so bleibt die longitudinale Masse davon unbeeinflußt, sie hängt nur von der Gesamtladung des Elektrons ab.

Während nach Abraham³⁾ die longitudinale Masse bei Flächendichte und bei Raumdichte verschieden sind, ist dies nach

1) Vgl. M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. p. 139 u. 145. 1903.

2) l. e., Gleichung (A).

3) M. Abraham, l. e. p. 151.

Cohn nicht der Fall; die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, die dem Experiment zugänglich ist, ist nach beiden Theorien dieselbe.

In der Cohnschen Theorie stellen sich die ponderomotorischen Kräfte anders dar als in der Lorentzschen Theorie. Es existiert keine elektromagnetische Bewegungsgroe¹⁾; infolgedessen lässt sich aus der Kenntnis des Feldes bei geradlinig fortschreitender Bewegung kein Schluß auf die transversale Masse ziehen. Will man diese berechnen, so muß man z. B. den Fall behandeln, daß das Elektron sich auf einem Kreise bewegt.

Tübingen, Physikal. Institut, 22. Januar 1905.

1) Vgl. E. Cohn, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 53. p. 1404. 1904.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

**5. Versuche mit Heuslerschen
Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen;
von E. Gumlich.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)¹⁾

(Hierzu Taf. VI, Figg. 1—7.)

Die Tatsache, daß es Hrn. Dr. Heusler gelungen ist, aus unmagnetischen Bestandteilen ferromagnetische Legierungen von ziemlich hoher Magnetisierbarkeit herzustellen, hat naturgemäß lebhaftes Interesse hervorgerufen. Auf meine Bitte hatte Hr. Heusler die Freundlichkeit, zwei verschiedene Proben seiner Legierungen zur näheren Orientierung zur Verfügung zu stellen. Da die mit denselben vorgenommenen Versuche die früher mitgeteilten interessanten Untersuchungen von Heusler, Starck und Haupt²⁾ nach mancher Richtung hin ergänzen, sollen der Gang und die Ergebnisse derselben hier kurz mitgeteilt werden.

Hr. Heusler hatte bekanntlich gefunden, daß die magnetisch wirksamsten Legierungen durch Lösungen von Mangan und Aluminium in Kupfer entstehen, wenn die Mengen von Mangan und Aluminium im Verhältnis ihrer Atomgewichte stehen, wenn also auf zwei Gewichtsteile Mangan rund ein Teil Aluminium kommt, und daß die Magnetisierbarkeit noch rascher wächst, als der Prozentgehalt der Legierung an Mangan-Aluminium. Leider lassen sich die hochprozentigen Legierungen nicht mehr bearbeiten, so daß Legierungen von ca. 24 Proz. Mangangehalt die bisher erreichte obere Grenze darstellen. An Stelle des Aluminiums können mit geringerer Wirksamkeit nach Heusler auch Zinn, Arsen, Antimon und Wismut treten; ein geringer Zusatz von Blei zur Manganaluminium-Legierung wirkt günstig.

Sodann hatten die genannten Herren bereits festgestellt,

1) Eine gleichlautende Veröffentlichung erscheint in der Elektrotechnischen Zeitschrift.

2) F. Heusler, W. Starck u. E. Haupt, Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle. Marburg, Elwertsche Verlagsbuchhandlung, 1904.

daß durch längere Erwärmung auf ca. 110° die Magnetisierbarkeit einer Anzahl dieser Legierungen wächst, daß sie aber bei Erhitzung auf höhere Temperaturen vollkommen verschwindet. Die Höhe dieser Umwandlungstemperatur hängt von der chemischen Zusammensetzung ab; die Magnetisierbarkeit kann unter Umständen durch Erwärmung auf niedrigere Temperaturen wiederhergestellt werden.

Es schien nun von Interesse zu sein, festzustellen, welchen Einfluß eine Abkühlung auf tiefe Temperaturen ausübt, und ferner, wie bei dauernder Erwärmung die einzelnen Charakteristika der Magnetisierungskurven, Koerzitivkraft, Remanenz, Energievergeudung und Permeabilität sich ändern, und ob diese Änderungen in einem nachweisbaren Zusammenhang zueinander stehen.

Die mir von Hrn. Heusler überlassenen Proben hatten nach der von den Herren Mylius und Groschuff in der Reichsanstalt ausgeführten chemischen Analyse folgende Zusammensetzung:

I. Cu 61,5 Proz.,	Mn 23,5 Proz.,	Al 15 Proz.,	Pb 0,1 Proz.
II. Cu 67,7	" Mn 20,5	" Al 10,7	" Pb 1,2 "

in beiden Legierungen fand sich noch spurenweise Fe und Si.

Aus den Probestücken wurden in der Werkstatt der Reichsanstalt zylindrische Stäbe von ca. 18 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser gedreht. Die Bearbeitung der Legierung II bot keinerlei Schwierigkeiten, dagegen zeigte sich die Legierung I so spröde, daß der Stichel nicht faßte und Stücke von den Enden absprangen; es gelang jedoch, die Probe durch Abschleifen mit sogenannten Kapillarscheiben¹⁾ auf die gewünschten Dimensionen zu bringen. Leider brach der Stab nach Beendigung der ersten Messungsreihe mitten durch; da aber die Bruchstücke genau aufeinander paßten, konnten beide Teile durch eine übergeschobene Messinghülse vereinigt und der Stab noch weiter benutzt werden; selbstverständlich verwieserte man sich, daß die Magnetisierungskurve nahezu unverändert geblieben war.

Die Bestimmung der Koerzitivkraft erfolgte mit dem Magnetometer, die Aufnahme der Induktionskurve etc. nach

1) Kapillarschleifscheibe, G. m. b. H. Crosta bei Bautzen.

der Jochmethode mit dem ballistischen Galvanometer. Die hierbei für genauere Messungen erforderlichen Scherungskurven wurden aus Versuchen mit einem ausgeglühten Gußeisenstab abgeleitet und auf den vorliegenden Fall reduziert, indem man durch Vergleich der mit dem Magnetometer erhaltenen richtigen und der im Joch gefundenen ungesicherten Koerzitivkraft die genauen Scherungswerte für den Punkt der Koerzitivkraft ($\mathfrak{B} = 0$) ermittelte und durch diesen Punkt die Scherungskurve hindurchlegte. Da hiernach für die niedrigen Feldstärken die Scherung ziemlich genau bekannt ist, während sie für die höheren Feldstärken überhaupt keine wesentliche Rolle mehr spielt, so wird die wegen der Scherung noch verbleibende Unsicherheit gegenüber anderen Fehlerquellen zu vernachlässigen sein.

Die Magnetisierungskurve für beide Stäbe vor Beginn der thermischen Behandlung sind in Fig. 1, 2 u. 3, Taf. VI (ausgezogene Kurve) in verschiedenem Maßstabe dargestellt. Die bei einer Feldstärke von $\mathfrak{H} = 150$ erreichte Induktion ist hiernach bei der nahezu bleifreien Legierung I mit dem höheren Gehalt an Manganaluminium von vornherein beträchtlich größer als bei Legierung II mit dem geringeren Manganaluminiumgehalt und dem Bleizusatz, trotzdem ist die Maximalpermeabilität der Legierung II schon hier etwas höher als diejenige von Legierung I, was mit der sehr viel größeren Koerzitivkraft der letzteren zusammenhängt.

Zunächst wurden beide Stäbe etwa 10 Stunden lang auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten; die erneute Untersuchung ergab jedoch für keinen der Stäbe eine wesentliche Änderung der Magnetisierungskurve. Die weitere thermische Behandlung begann mit einer neunstündigen Erwärmung auf ca. 79° im Alkoholdampf, daran schloß sich eine 27 stündige Erwärmung auf 110° (Siedepunkt des Toluols). In beiden Fällen zeigte sich bei Stab I keine beträchtliche Änderung, so daß für das Material von einer Fortsetzung der Versuche abgesehen werden konnte. Dagegen hatten sich die Eigenschaften von Stab II bereits wesentlich geändert, die Maximalinduktion¹⁾, Koerzitivkraft, Remanenz und Maximalpermeabilität

1) Unter Maximalinduktion soll weiterhin stets die Induktion für etwa $\mathfrak{H} = 150$ verstanden werden.

waren sämtlich stark gestiegen, so daß noch weitere Änderungen erwartet werden dürften. Von nun ab erfolgte die Erwärmung der Bequemlichkeit halber im elektrischen Ofen, dessen Temperatur sich bis auf wenige Grad konstant halten ließ; sie wurde im ganzen 544 Stunden lang fortgesetzt und nur von Zeit zu Zeit durch die magnetischen Messungen unterbrochen. Nachdem ein Grenzzustand für das Material II nahezu erreicht zu sein schien, wurde dasselbe 66 Stunden lang auf ca. 165° gehalten und schließlich noch weitere 134 Stunden auf 110° erwärmt. Die eingeschobenen magnetischen Messungen bestanden teilweise aus einer einfachen Bestimmung der Maximalinduktion durch Kommutieren des Stromes, teilweise wurde auch die Koerzitivkraft mit dem Magnetometer bestimmt und von Zeit zu Zeit eine Nullkurve und vollständige Hystereseschleife im Joch aufgenommen (vgl. Tab. 1 p. 539).

Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt und für die Dauererwärmung auf 110° in Figg. 2, 3, 4, Taf. VI graphisch aufgetragen. Es ergibt sich hierbei (Fig. 4, Taf. VI) ein kontinuierlicher und glatter Anstieg für die Maximalinduktion, der nur in einem einzigen Punkt unterbrochen ist, nämlich für $B_{\text{MAX.}} = 2340$ nach Erwärmung von 27 Stunden. Dieser Punkt liegt offenbar beträchtlich zu tief, und zwar röhrt dies jedenfalls daher, daß das Toluol im Siedeapparat verdampft und die Temperatur für kurze Zeit auf ca. 160° gestiegen war. Wie sich aus den späteren Versuchen ergibt, hat eine derartige Temperaturerhöhung eine Verschlechterung des Materials zur Folge, die aber bei nachfolgenden Erwärmungen auf 110° zum Teil wieder verschwindet.

Die Änderung der Remanenz im Verlauf der Erwärmung entspricht vollständig derjenigen der Maximalinduktion, dagegen zeigt die Koerzitivkraft¹⁾ ein eigenständiges Verhalten: Sie steigt zunächst mit der Erwärmung beträchtlich, um später wieder abzunehmen und schließlich noch weit unter den ursprünglichen Wert zu sinken. Hiermit hängt auch der Verlauf der Maximalpermeabilität zusammen, der auf den ersten Blick

1) In der Fig. 4, Taf. VI ist der Maßstab für die Koerzitivkraft durch eckige Klammern bezeichnet.

Tabelle 1.

Lauferde Nr.	Temp. der Erwärmung	Dauer	Kommutierungswerte				Hystereseschleife				η
			δ	β	Koerz.- Kraft	Legierung I.	Legierung II.	$\mu_{\text{Max.}}$ beob.	Energieverg. in Erg pro ccm		
1	—	—	—	—	—	154	4970	2540	235	7560	0,0117
2	-190°	10 ^h	149	4530	7,3 ₆	150	4180	2450	215	—	—
3	+ 78	9	151	4540	7,4	151	4500	—	—	—	—
4	+ 110	10	151	4500	7,4	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	153	1850	500	275	420
2 ¹⁾	-190°	10 ^h	153	1940	1,9 ₈	153	1880	510	1,1 ₉	280	0,0024 ₅
3	+ 78	9	153	1950	1,9 ₈	153	1870	520	1,1 ₈	290	—
4	+ 110	10	152	2320	1,5 ₈	153	2270	850	1,5 ₅	270	—
5	“ “	27	151	2340	—	—	—	—	—	—	—
6	“ “	102	150	2920	1,5 ₉	156	2880	1430	1,5 ₉	330	800
7	“ “	170	152	3040	—	—	—	—	—	370	—
8	“ “	170	151	3080	—	—	—	—	—	620	800
9	“ “	245	3130	—	—	157	3040	1620	1,1 ₇	950	0,0024 ₆
10	“ “	337	154	—	—	—	—	—	—	925	—
11	“ “	407	152	3180	1,1 ₉	—	—	—	—	900	—
12	“ “	502	152	3210	1,0 ₆	—	—	—	—	—	—
13	“ “	544	152	3220	1,0 ₆	158	3120	1770	1,0 ₆	1220	1010
14	+ 165	66	152	3020	2,1 ₄	158	2850	1630	2,1 ₄	530	0,0026 ₆
15	+ 110	66	151	3270	1,7 ₆	—	—	—	—	505	1520
16	“ “	194	152	3260	1,7 ₈	158	3110	1850	1,7 ₂	760	0,0024 ₇
17	“ “	“ ”	—	—	—	—	4,6	1960	1620	1,5 ₈	715
18	“ “	30	—	—	—	—	1,1 ₇	890	690	—	1390
										—	880
										—	255
										—	0,0049 ₀

1) Nach Beendigung der Untersuchung von Prof. Austin (vgl. Schluß des Aufsatzes).

keinerlei Analogie zum Verlauf der übrigen Kurven zu bieten scheint, tatsächlich aber doch in einer einfachen Beziehung zum Verlauf der Remanenz und der Koerzitivkraft steht. Wie nämlich in einer früheren Untersuchung¹⁾ nachgewiesen wurde, gilt für Eisen und Stahl die Beziehung $\mu_{\text{Max.}} = a \cdot (R/C)$, worin R die Remanenz, C die Koerzitivkraft und a eine von der Koerzitivkraft abhängige Größe bezeichnet, die aber für weiches Material hinreichend genau 0,5 gesetzt werden kann. Eine derartige Beziehung ergibt sich auch für das vorliegende Material. Bestimmt man nämlich aus den sämtlichen in Tab. 1 enthaltenen Werten die Größe a , so erhält man statt 0,5 den Wert 0,67. Die hiermit berechneten Werte für $\mu_{\text{Max.}}$ sind in der Tabelle unter „Rechn.“ eingetragen und stimmen auch hier innerhalb der zu erwartenden Genauigkeitsgrenzen mit den beobachteten Werten der vorhergehenden Spalte überein. Für diejenige Feldstärke, bei welcher die Permeabilität ihr Maximum erreicht, findet man aus den vorliegenden Messungen etwa innerhalb der gleichen Genauigkeitsgrenze den Wert $1,2 \cdot C$, während für Stahlguß nahezu der gleiche Wert, nämlich $1,3 \cdot C$ ermittelt worden war.²⁾

Die Energievergeudung E pro Kubikzentimeter nimmt, wie beim beträchtlichen Anwachsen der Maximalinduktion und Remanenz zu erwarten war, mit der Dauer der Erwärmung zu, aber ziemlich unregelmäßig. Eine einfache Formel, welche einen direkten Zusammenhang zwischen Koerzitivkraft, Remanenz und Energievergeudung hinreichend genau wiedergibt, hat sich hier ebensowenig finden lassen, wie bisher beim Eisen.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die entsprechenden Werte für den Steinmetzschen Hysteresekoeffizienten η angegeben, der bekanntlich durch die Gleichung $E = \eta \cdot \mathcal{B}^{1,6}$ definiert ist. Dieser wird in der Technik noch allgemein zur Charakterisierung des Materials in Bezug auf Energievergeudung durch Hysterese verwendet, trotzdem er für stark abweichende Induktionen keine Konstante ist. Er kann aber natürlich bei gleich hohen Induktionen ebensogut zur Vergleichung der

1) E. Gumlich u. E. Schmidt: „Magnetische Untersuchungen an neueren Eisensorten“. Elektrotechn. Zeitschr. 22. p. 696. 1901.

2) I. e.

Energieverluste verwendet werden, wie die gemessenen Werte von E selbst und läßt auch bei ungleich hohen Magnetisierungen wenigstens eine angenäherte und übersichtliche Vergleichung zu. Wie aus den drei letzten Zahlen (Nr. 16, 17, 18) der Tabelle hervorgeht, stimmt der Wert von η für ca. $\mathfrak{B} = 900$ und 2000 noch ganz befriedigend überein, während er für $\mathfrak{B} = 3000$ sehr viel kleiner ist, was offenbar damit zusammenhängt, daß die Hystereseschleifen in dem Gebiet zwischen $\mathfrak{B} = 2000$ und $\mathfrak{B} = 3000$ sehr schmal sind und keinen beträchtlichen Beitrag mehr zum Flächeninhalt liefern.

Absolut genommen ist der Betrag von η , also auch die Größe des Energieumsatzes, für die Legierung II ziemlich gering, er entspricht etwa demjenigen von schlechtem Stahlguß, ist aber wesentlich kleiner als derjenige des Gußeisens, selbst des ausgeglühten, während er bei Legierung I demjenigen des gewöhnlichen ungeglühten Gußeisens etwa gleichkommt.

Die Koerzitivkraft entspricht bei Legierung I derjenigen von gutem Gußeisen, bei Legierung II sogar derjenigen von vorzüglichem Stahlguß. Die Maximalpermeabilität ist für beide Legierungen im ursprünglichen Zustande etwa gleich derjenigen guten Gußeisens, steigt aber nach dem Altern ungemein stark (vgl. auch Fig. 3, Taf. VI) und erreicht im günstigsten Falle sogar diejenige von schlechtem Stahlguß. Wenn auch diese relativ hohe Maximalpermeabilität theoretisch jedenfalls recht interessant ist, so wird sie doch praktisch schon aus dem Grunde ohne Bedeutung sein, weil sie bei sehr niedrigen Induktionen auftritt und rasch wieder sehr stark abnimmt (vgl. Fig. 3, Taf. VI). Tatsächlich liegt der Höchstbetrag von $\mu = 1200$ etwa bei $\mathfrak{B} = 1100$, während μ bei $\mathfrak{B} = 3000$ nur noch ca. 35 beträgt; man müßte also, um mit mäßiger elektromotorischer Kraft bez. Kraftliniendichte einen einigermaßen erheblichen Induktionsfluß zu erzielen, trotz der viel höheren Maximalpermeabilität noch einen bedeutend größeren Querschnitt verwenden als bei gewöhnlichem Gußeisen.

Die wesentliche Verschlechterung, welche das Material durch die 66-stündige Erhitzung auf 165° erlitten hat, geht aus den in der Tabelle 1 angegebenen Werten (Nr. 14) direkt hervor. Diese Verschlechterung betrifft in der Hauptsache nicht sowohl die Maximalinduktion und Remanenz, die

sich relativ nur wenig ändern, als die Koerzitivkraft, die auf den doppelten Betrag gestiegen ist, und im engen Zusammenhang damit die Energievergeudung und die Maximalpermeabilität. Ein Teil dieser Verschlechterung konnte durch die darauf folgende Erwärmung auf 110° wieder aufgehoben werden, aber bei weitem nicht der gesamte Betrag, und zwar läßt sich daraus, daß die erste, 66-stündige Erwärmung eine Verängerung der Körzitivkraft um 0,39, die darauf folgende 68-stündige aber nur noch eine solche um 0,03 gebracht hat, schließen, daß auch fernere Erwärmungen keinen beträchtlichen Einfluß mehr gehabt haben würden; das Material ist also durch die Erwärmung auf 165° dauernd verschlechtert worden.

Eine Wiederholung der Hystereseschleife nach 43 Tagen, während deren nur noch einige magnetische Messungen, aber keine Temperaturänderungen vorgenommen wurden, ergab keine merkliche Veränderung der magnetischen Eigenschaften.

Die Länge des Stabes II, die vor und nach den Erwärmungen bis auf wenige μ genau gemessen worden war, zeigte sich nahezu unverändert, ebenso das spezifische Gewicht ($s = 6,87$), nicht aber die elektrische Leitfähigkeit. Sie betrug nach 337-stündiger Erwärmung ca. 0,48 Ohm pro m/mm^2 , am Schlusse der Versuche aber nur noch 0,43 Ohm pro m/mm^2 , leider war versäumt worden, sie schon vor Beginn der thermischen Behandlung zu bestimmen, so daß der voraussichtlich noch beträchtlich höhere Gesamtbetrag sowie der Gang der Änderung nicht festgestellt werden kann.

Nachwirkungerscheinungen.¹⁾

Eine interessante, wenn auch praktisch wenig günstige Eigenschaft besitzt das Material noch in seiner sehr starken magnetischen Nachwirkung. Schon bei Gelegenheit der ersten

1) Die ersten Bemerkungen über magnetische Nachwirkung röhren von F. Kohlrausch her (Pogg. Ann. 128. p. 3. 1866). Eingehendere Untersuchungen über diese Erscheinungen wurden u. a. ausgeführt von J. A. Ewing, Phil. Trans. 1885. p. 569; Proc. Roy. Soc. Juni 1889; Lord Rayleigh, Phil. Mag. 23. p. 225. 1887; J. Klemendič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 106 (IIa). 1897; 110 (IIa). 1901; Wied. Ann. 62. p. 68; 63. p. 61. 1897; C. Fromme, Wied. Ann. 65. p. 41. 1898; D. Mazzotto, Nuov. Cemento (4) 11. p. 81. 1900.

Koerzitivkraftbestimmungen mit dem Magnetometer zeigte es sich, daß das Magnetometer nach Beendigung des ersten Ausschlages und scheinbarem Erreichen der normalen Stellung noch langsam weiter wanderte, und zwar dauerte es unter Umständen 5 Min. und länger, bis die definitive Stellung erreicht zu sein schien. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Koerzitivkraft betrug hiernach ca. 2—3 Proz. Zur Erzielung einigermaßen vergleichbarer und für die Jochmethode verwendbarer Werte der Koerzitivkraft wurden die Ablenkungen stets kurz nach Beendigung der ersten Ausschläge gemessen.

Um zu ermitteln, ob diese Nachwirkungen an allen Stellen der Hystereseschleife auftreten, oder nur in einem beschränkten Gebiet, wurde Stab I mit dem Magnetometer in der Weise untersucht, daß man vom Maximum der Induktion ausging, den absteigenden und aufsteigenden Ast durchlief und an den einzelnen Punkten die Magnetometerstellung nach 0 Min., 1 Min., 2 Min. ablas. In der folgenden kleinen Tab. 2 sind die ursprünglich in Skalenteilen abgelesenen Änderungen nach 1 Min. und 2 Min. in Induktionslinien umgerechnet. Es ist hierbei zu bemerken, daß an der Schleife die wegen der entmagnetisierenden Kraft der Enden notwendige Scherung auf absolute Werte nicht vorgenommen wurde, so daß also beispielsweise die Induktion 1300 der scheinbaren Remanenz (Stromstärke 0) entspricht, während die tatsächliche Remanenz etwa 2550 betrug (vgl. Fig. 1, Taf. VI). Wollte man hier die gesuchte Kurve zugrunde legen, so erhielt man ein falsches Bild von der Größenordnung dieser Fehlerquelle.

Tabelle 2.

\mathfrak{B}	Nachwirkung nach	
	1 Min.	2 Min.
+ 4270	0	0
2850	- 4	- 4
1540	- 14	- 15
1300	- 15	- 24
0	- 22	- 31
- 1700	- 22	- 33
- 3960	0	0
- 4270	0	0

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, daß die hauptsächlichste Nachwirkung bei relativ niedrigen Induktionen, und zwar besonders beim aufsteigenden Ast auftritt, während sie sich beim absteigenden Ast viel weniger bemerkbar macht; diese Erscheinung wurde auch durch entsprechende Messungen im Joch, von welchen später die Rede sein wird, bestätigt. Ungefähr von der gleichen Größenordnung waren die Nachwirkungen von Stab II bei Untersuchung mit dem Magnetometer. Sehr viel stärker und ausgeprägter traten natürlich die Nachwirkungerscheinungen bei den Beobachtungen im Joch hervor, wo ja der Ausschlag unmittelbar nach Schluß oder nach Änderung des Magnetisierungsstromes abgelesen wird, während bei den magnetometrischen Beobachtungen die ersten und stärksten Nachwirkungen bereits abgelaufen sind, ehe der Magnet einigermaßen zur Ruhe gelangt.

Es ist nun eine auch für das Eisen schon bekannte Tatsache, daß bis zu einem gewissen Grad die Höhe die Maximalinduktion von der Größe der Sprünge abhängt, in welche man die Magnetisierungsschleife zerlegt¹⁾, und da man als normal wohl nur denjenigen magnetischen Zustand zu betrachten hat, bei welchem die magnetisierende Kraft sich stetig ändert, so werden bei der Untersuchung des Eisens durch die auf der Jochmethode beruhenden Apparate meist die Sprünge des magnetisierenden Stromes so klein gewählt, daß sich die Ergebnisse mit denjenigen einer stetigen Stromänderung identifizieren lassen. Dies ist jedoch, wie die Erfahrungen mit dem Heuslerschen Material zeigen, nur dann zulässig, wenn die Nachwirkungerscheinungen hinreichend klein sind, was ja bei den meisten in Betracht kommenden Eisensorten der Fall sein dürfte.

Auch beim Heuslerschen Material liegen, wie Tab. I zeigt, die Kommutierungswerte der Maximalinduktion, d. h. diejenigen Werte, welche man erhält, wenn man den Magnetisierungsstrom direkt kommutiert, höher als die Werte, welche eine vielfach unterteilte Schleife liefert. Die Differenz beträgt bei Legierung I ca. 350 Induktionslinien, bei Legierung II

1) E. Gumlich u. E. Schmidt, Elektrotechn. Zeitschr. 21. p. 233. 1900.

ca. 50 bis 150, Beträge, die auch beim Eisen für $\mathfrak{B} = 18000$ beobachtet werden, die aber bei der Heuslerschen Legierung mit ihrer viel geringeren Maximalinduktion prozentisch viel stärker ins Gewicht fallen.

Sehr viel beträchtlicher treten nun diese Unterschiede bei den Schleifen mit niedrigerer Maximalinduktion ($\mathfrak{B} = 2000$ bez. 1000) hervor. In Fig. 5, Taf. VI, sind fünf verschiedene Schleifen wiedergegeben, welche mit ungefähr der gleichen Feldstärke, aber unter Verwendung verschieden großer bez. verschieden liegender Magnetisierungssprünge ausgeführt wurden. Hierbei ist noch hervorzuheben, daß stets dieselben Kurbelwiderstände mit den gleichen Unterabteilungen verwendet wurden, bei den größeren Sprüngen überstrich man jedoch eine größere Anzahl von Kontaktknöpfen in rascher Folge, so daß sich also die verschiedenen Beobachtungsreihen nicht durch die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Sprünge, sondern durch die Anzahl der dauernden Haltepunkte unterscheiden. Je kleiner die zwischen diesen Haltepunkten liegenden Intervalle sind, desto niedriger fällt die gemessene Induktion aus. Daß es aber auch auf die Lage der Haltepunkte ankommt, zeigt Fig. 6, Taf. VI. Beide dort wiedergegebenen Schleifen wurden mit der gleichen Anzahl von Haltepunkten ausgeführt, aber bei der einen Schleife war die größere Anzahl der Unterbrechungen (○) auf den absteigenden Ast verlegt, bei der anderen (×) auf den aufsteigenden Ast. Die Spitze der letzteren Schleife liegt aber um ca. 70 Induktionslinien, d. h. um ca. 9 Proz. tiefer als diejenige der ersten, und dies entspricht wiederum der schon bei den magnetometrischen Messungen gefundenen Tatsache, daß die Nachwirkungen am stärksten beim aufsteigenden Aste auftreten.

Daß man es nun tatsächlich hier mit einer durch Nachwirkung bedingten Erscheinung zu tun hat, ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen und Erwägungen: Nachdem bei verschiedenen großen Sprüngen die Schleifen in der gewöhnlichen Weise beobachtet und die Galvanometerausschläge gemessen worden waren, wurden dieselben Schleifen nochmals durchlaufen, der Galvanometerkreis mit der Sekundärspule aber erst ca. 1 Sek., in einem zweiten Zyklus erst 5 Sek. nach Änderung des Primärstromes geschlossen und die Galvano-

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, daß die hauptsächlichste Nachwirkung bei relativ niedrigen Induktionen, und zwar besonders beim aufsteigenden Ast auftritt, während sie sich beim absteigenden Ast viel weniger bemerkbar macht; diese Erscheinung wurde auch durch entsprechende Messungen im Joch, von welchen später die Rede sein wird, bestätigt. Ungefähr von der gleichen Größenordnung waren die Nachwirkungen von Stab II bei Untersuchung mit dem Magnetometer. Sehr viel stärker und ausgeprägter traten natürlich die Nachwirkungserscheinungen bei den Beobachtungen im Joch hervor, wo ja der Ausschlag unmittelbar nach Schluß oder nach Änderung des Magnetisierungsstromes abgelesen wird, während bei den magnetometrischen Beobachtungen die ersten und stärksten Nachwirkungen bereits abgelaufen sind, ehe der Magnet einigermaßen zur Ruhe gelangt.

Es ist nun eine auch für das Eisen schon bekannte Tatsache, daß bis zu einem gewissen Grad die Höhe die Maximalinduktion von der Größe der Sprünge abhängt, in welche man die Magnetisierungsschleife zerlegt¹⁾, und da man als normal wohl nur denjenigen magnetischen Zustand zu betrachten hat, bei welchem die magnetisierende Kraft sich stetig ändert, so werden bei der Untersuchung des Eisens durch die auf der Jochmethode beruhenden Apparate meist die Sprünge des magnetisierenden Stromes so klein gewählt, daß sich die Ergebnisse mit denjenigen einer stetigen Stromänderung identifizieren lassen. Dies ist jedoch, wie die Erfahrungen mit dem Heuslerschen Material zeigen, nur dann zulässig, wenn die Nachwirkungserscheinungen hinreichend klein sind, was ja bei den meisten in Betracht kommenden Eisensorten der Fall sein dürfte.

Auch beim Heuslerschen Material liegen, wie Tab. I zeigt, die Kommutierungswerte der Maximalinduktion, d. h. diejenigen Werte, welche man erhält, wenn man den Magnetisierungsstrom direkt kommutiert, höher als die Werte, welche eine vielfach unterteilte Schleife liefert. Die Differenz beträgt bei Legierung I ca. 350 Induktionslinien, bei Legierung II

1) E. Gumlich u. E. Schmidt, Elektrotechn. Zeitschr. 21. p. 233.
1900.

ca. 50 bis 150, Beträge, die auch beim Eisen für $\mathfrak{B} = 18000$ beobachtet werden, die aber bei der Heuslerschen Legierung mit ihrer viel geringeren Maximalinduktion prozentisch viel stärker ins Gewicht fallen.

Sehr viel beträchtlicher treten nun diese Unterschiede bei den Schleifen mit niedrigerer Maximalinduktion ($\mathfrak{B} = 2000$ bez. 1000) hervor. In Fig. 5, Taf. VI, sind fünf verschiedene Schleifen wiedergegeben, welche mit ungefähr der gleichen Feldstärke, aber unter Verwendung verschieden großer bez. verschieden liegender Magnetisierungssprünge ausgeführt wurden. Hierbei ist noch hervorzuheben, daß stets dieselben Kurbelwiderstände mit den gleichen Unterabteilungen verwendet wurden, bei den größeren Sprüngen überstrich man jedoch eine größere Anzahl von Kontaktknöpfen in rascher Folge, so daß sich also die verschiedenen Beobachtungsreihen nicht durch die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Sprünge, sondern durch die Anzahl der dauernden Haltepunkte unterscheiden. Je kleiner die zwischen diesen Haltepunkten liegenden Intervalle sind, desto niedriger fällt die gemessene Induktion aus. Daß es aber auch auf die Lage der Haltepunkte ankommt, zeigt Fig. 6, Taf. VI. Beide dort wiedergegebenen Schleifen wurden mit der gleichen Anzahl von Haltepunkten ausgeführt, aber bei der einen Schleife war die größere Anzahl der Unterbrechungen (○) auf den absteigenden Ast verlegt, bei der anderen (×) auf den aufsteigenden Ast. Die Spitze der letzteren Schleife liegt aber um ca. 70 Induktionslinien, d. h. um ca. 9 Proz. tiefer als diejenige der ersteren, und dies entspricht wiederum der schon bei den magnetometrischen Messungen gefundenen Tatsache, daß die Nachwirkungen am stärksten beim aufsteigenden Aste auftreten.

Daß man es nun tatsächlich hier mit einer durch Nachwirkung bedingten Erscheinung zu tun hat, ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen und Erwägungen: Nachdem bei verschiedenen großen Sprüngen die Schleifen in der gewöhnlichen Weise beobachtet und die Galvanometerausschläge gemessen worden waren, wurden dieselben Schleifen nochmals durchlaufen, der Galvanometerkreis mit der Sekundärspule aber erst ca. 1 Sek., in einem zweiten Zyklus erst 5 Sek. nach Änderung des Primärstromes geschlossen und die Galvano-

meterausschläge wiederum gemessen. Wäre keine Nachwirkung vorhanden, verliefe also die Magnetisierung momentan, so müßten die Ausschläge Null sein, sie erreichten aber im Gegen teil eine sehr beträchtliche Größe und wuchsen prozentisch um so stärker, je kleiner die Sprünge waren. In einzelnen Fällen betrugen die Ausschläge nach 1 Sek. noch 50 Proz. des normalen Ausschlages, und selbst nach 5 Sek. noch bis zu 20 Proz. Da nun der Umkehrpunkt des verwendeten ballistischen Galvanometers nach ca. 5 Sek. erreicht ist, so entsteht offenbar ein beträchtlicher Teil der Magnetisierung erst, wenn sich das Galvanometer bereits wieder auf dem Rückgang befindet, und tatsächlich geht der Rückgang unter diesen Umständen auch ungemein langsam vor sich. In Tab. 3 ist eine Anzahl derartiger Beobachtungen zusammengestellt. Entsprechende Versuche haben gezeigt, daß auch bei der Nullkurve recht starke Nachwirkungen eintreten; sie erreichten jedoch, trotzdem die Sprünge noch beträchtlich kleiner waren als beim aufsteigenden Ast, nach 1 Sek. nur etwa 30 Proz., nach 5 Sek. nur ca. 8 Proz., waren also immerhin viel kleiner als beim aufsteigenden Ast. Hiermit dürfte es zusammenhängen, daß auch bei den höheren Induktionen die Maximalinduktion, die man durch Summierung der einzelnen Ausschläge auf der Nullkurve erhält, stets etwas größer ist als die aus den entsprechenden Schleifen gewonnene, eine Erscheinung, die übrigens auch beim Eisen, wenn auch prozentisch in viel geringerem Maße, beobachtet wird. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden im vorliegenden Falle stets die Werte der Nullkurve auf diejenigen des aufsteigenden Astes reduziert, indem man annahm, daß normalerweise die Nullkurve etwa bei $\mathfrak{B} = 2000$ oder 2500 in den aufsteigenden Ast hineinlaufen würde. Tatsächlich würde man also unter Berücksichtigung der Nachwirkung etwas höhere Werte der Permeabilität erhalten als oben angegeben, doch haben die hierdurch begangenen Fehler keine große Bedeutung, zumal es sich im vorliegenden Falle ja wesentlich um relative Messungen handelt.

Hand in Hand mit diesen stark einseitigen Nachwirkungserscheinungen geht nun auch nicht nur die scheinbare Erniedrigung des Maximums der Induktion, sondern auch eine

Tabelle 3.

Φ	B	Skalenausschlag, wenn sek. Spule geschlossen nach		
		0 Sek.	1 Sek.	5 Sek.
Kommutierung.				
1,5 ₅	987	287,6	4,4	1,5
Große Sprünge.				
+ 1,5 ₆	+ 922	0		
- 0,1 ₄	701	33,0		
- 1,1 ₃	124	84,7	3,8	1,6
- 1,3 ₃	- 457	84,8	7,4	3,3
- 1,5 ₆	- 922	67,8	3,3	1,3
Mittlere Sprünge.				
+ 1,5 ₇	+ 886	0		
- 0,1 ₀	665	60,0		
- 0,8 ₁	400	71,0	3,0	1,5
- 1,0 ₀	97	80,4	7,4	3,1
- 1,2 ₃	- 159	67,9	10,0	3,9
- 1,3 ₃	- 618	121,7	11,1	4,1
- 1,5 ₇	- 886	71,8	5,2	1,7
Kleine Sprünge.				
+ 1,6 ₅	+ 750	0		
- 0,0 ₃	531	59,4		
- 0,6 ₀	361	45,6		
- 0,7 ₇	280	21,6		
- 0,9 ₂	198	21,9		
- 1,0 ₇	0	52,4		
- 1,1 ₃	- 40	11,0		
- 1,1 ₈	- 98	15,4	6,8	3,3
- 1,2 ₄	- 171	19,2	9,8	4,1
- 1,3 ₀	- 267	25,7	9,6	4,3
- 1,3 ₃	- 386	31,6	9,0	4,5
- 1,4 ₄	- 518	34,9	7,6	3,3
- 1,5 ₂	- 645	34,0	8,6	2,9
- 1,6 ₅	- 750	27,7	5,9	2,0

Verzerrung der Hystereseschleife. Zum Beweise wollen wir untersuchen, welche Gestaltsänderung die in Fig. 7, Taf. VI gezeichnete normale Hystereseschleife erleidet, wenn man annimmt, daß auf dem ganzen absteigenden Aste keine Verzögerungerscheinungen eintreten, wohl aber auf dem aufsteigenden Aste, und zwar in einem abnorm hohen Betrage von 50 Proz.

Da die Höhe der gesamten Induktion nach der gewöhnlichen Berechnungsweise gegeben ist durch die Hälfte der Summe der einzelnen Induktionsstöße, so ist ersichtlich, daß in diesem Falle die Spitze der Hystereseschleife um 25 Proz., also um 250 Induktionslinien tiefer zu liegen kommt, als diejenige der normalen Schleife; dasselbe gilt für die sämtlichen Punkte des absteigenden Astes. Berechnet man für den aufsteigenden Ast die Induktionen von der Spitze der Schleife ab, so erhält man infolge der Nachwirkung statt der Induktionen 900, 800 . . . 0 die Werte $900 - 250 + 50 = 700$; $800 - 250 + 100 = 650 \dots 0 - 250 + 500 = + 250$. Die scheinbare weitere Fortsetzung des aufsteigenden Astes bis zur Abszissenachse wird aber durch die negativen, unter der $\ddot{\varphi}$ - $\ddot{\varphi}$ -Achse liegenden Werte des absteigenden Astes gebildet; trägt man diese auf, so erhält man die gestrichelte, stark verzerrte Hysteresekurve, die eine ähnliche, wenn auch natürlich viel stärkere Krümmung zeigt, wie die niedrigste Hystereseschleife in Fig. 5, Taf. VI. Nimmt man ferner an, daß in Fig. 7, Taf. VI die Punkte bis etwa $\mathfrak{B} = 300$ des aufsteigenden Astes nicht beobachtet worden seien, so würde man die Koerzitivkraft auf der rechten Seite durch die ungezwungene Fortsetzung des oberen Teiles der Kurve zu etwa 0,78 erhalten, während der absteigende Ast für die Koerzitivkraft den — natürlich ganz falschen — Wert 0,65 liefert; die durch den aufsteigenden Ast gegebene Koerzitivkraft würde also scheinbar größer sein als die durch den absteigenden Ast gegebene. Tatsächlich tritt diese Erscheinung auch bei den beobachteten Schleifen auf, beispielsweise bei der ausgezogenen Schleife der Fig. 6, Taf. VI ($\mathfrak{B}_{\text{Max.}} = 815$), bei welcher die ungezwungene Fortsetzung des aufsteigenden Astes nach unten hin für die Koerzitivkraft den Wert 1,2₀, diejenige des absteigenden Astes den Wert 1,1₃ ergibt.

Ein strenger Vergleich zwischen den Nachwirkungserscheinungen des Stabes im Joch und in freier Spule ließ sich leider nicht durchführen, da einmal wegen der entmagnetisierenden Wirkung der Stabenden in freier Spule die wahre Feldstärke nur angenähert zu berechnen ist und somit auch die Größe der Sprünge nicht identisch gewählt werden kann, sodann aber auch, weil wegen der nicht unbeträchtlichen Dimensionen der Sekundärspule nur ein Teil der Windungen von sämtlichen Induktionslinien geschnitten wird. Immerhin aber scheint aus den Messungen mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, daß durch das Einbringen in das Joch die Nachwirkungserscheinungen beträchtlich vermehrt werden. Zu einer auch in quantitativer Beziehung befriedigenden Erklärung dieser Erscheinung bedarf es noch weiterer Untersuchungen. Es mag hier nur vorläufig darauf hingewiesen werden, daß die Nachwirkungserscheinungen bekanntlich besonders stark an den Stellen sehr niedriger Induktion auftreten, das Joch aber, dessen Querschnitt ungefähr das 200-fache von dem des Stabes beträgt, wird auch bei einer Induktion des Stabes von $\mathfrak{B} = 1000$ nur mit einer Kraftliniendichte von $\mathfrak{B} = 5$ belastet. Tatsächlich ergab auch die Untersuchung eines weichen Stahlgußstabes bis zu $\mathfrak{B} = 1000$, welcher in freier Spule beim Kommutieren des Stromes auch nach nur 1 Sek. keinerlei Nachwirkungen mehr zeigte, in demselben Joch eine deutliche Nachwirkung von 2—3 Proz. nach 1 Sek. und von ca. 1 Proz. nach 5 Sek., und ähnliche, noch beträchtlich stärkere Störungsercheinungen durch das Joch scheinen bei der Bestimmung der sogenannten Anfangspermeabilität des Eisens aufzutreten, also in einem Bereich der Feldstärke zwischen $\mathfrak{H} = 0$ und $\mathfrak{H} = 1$. So wertvoll und unersetzblich also die Jochmethode auch für die magnetischen Prüfungen im allgemeinen ist, so kann sie doch, wie die vorliegenden Beobachtungen gezeigt haben, unter Umständen und namentlich bei niedrigen Induktionen die Messungsergebnissefälschen und ist in diesem Bereich nur mit Vorsicht zu verwenden.

Selbstverständlich werden auch für den vorliegenden Fall die bis $\mathfrak{B} = 3000$ bez. 4000 reichenden Hystereseschleifen von dieser Fehlerquelle nicht vollständig unberührt geblieben sein, die hierdurch verursachte Unsicherheit ist aber, wie auch einige

besondere Beobachtungen zeigen, verhältnismäßig gering, da die angewandten Sprünge namentlich in der Gegend der niedrigen Induktionen sehr viel größer waren, als bei den zur Aufklärung dieser Störungserscheinungen speziell aufgenommenen kleinen Schleifen.

Der Vollständigkeit halber möge hier noch erwähnt werden, daß Hr. Austin¹⁾ an denselben beiden Stäben vor ihrer thermischen Behandlung Versuche darüber angestellt hat, ob dieses Material bei der Magnetisierung ähnliche Dimensionsänderungen erleidet, wie Eisen, Nickel und Kobalt; er fand folgendes Ergebnis: Die Legierungen zeigen eine Ausdehnung im magnetischen Feld, welche beinahe der Magnetisierung proportional ist. Die Ausdehnungskurve ist in ihrer Form der Magnetisierungskurve ähnlich, steigt aber langsamer an. Die größte beobachtete Ausdehnung betrug 11×10^{-7} der Länge in einem Feld von 400 Einheiten, d. h. ungefähr ein Drittel der maximalen Ausdehnung von weichem Eisen. Hatte sich der Stab in einem starken Feld ($\xi = 150$ bis 450) ausgedehnt, so fand weiterhin bei konstant bleibendem Feld eine fortwährende Zusammenziehung statt, welche so groß war, daß sie die Ausdehnungsversuche bei starken Feldern sehr erschwerte und, einige Tage fortgesetzt, eine Verkürzung des Stabes um mehrere Zehntel Millimeter hervorgerufen haben würde. Da jedoch der Stab II auch nach dreitägigem Lagern zwischen den Polen eines kräftigen Hufeisenmagnets keine größere permanente Längenänderung zeigte, so muß angenommen werden, daß die Zusammenziehung nach kurzer Zeit aufhört. Hr. Austin vermutet, daß die allmähliche Zusammenziehung auf derselben Ursache beruht, welche die Zusammenziehung von Eisen in starken Feldern hervorruft; der Unterschied bestände alsdann darin, daß die Bewegung der Legierung langsam erfolgt. Es würde somit auch hier eine Art von Nachwirkung vorhanden sein, die ja anderweit das Material in so hohem Maße gezeigt hat.

1) L. Austin, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 6, p. 211.
1904.

(Eingegangen 29. Januar 1905.)

6. Notizen über die Atomwärme fester Elemente;
von Rudolf Laemmel.

I.

Man findet auch heute noch in fast allen Lehrbüchern der Physik und der Chemie die von Dulong und Petit 1819 entdeckte Regel von den spezifischen Wärmern als ein veritables „Gesetz“ angeführt; die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur, die nun aber doch unzweifelhaft vorhanden ist, wird als nebenschlich und *minimal* betrachtet. Noch vor 40 Jahren hielt man dafür, daß diese Veränderlichkeit, und überhaupt *alles Nichtstimmendes* mit dem *Dulong-Petit-Gesetz*, durch die „verunreinigenden Beimengungen“ der untersuchten Substanz verursacht sei. Und wenn ein Element sich aber durchaus nicht in Übereinstimmung bringen ließ mit der Forderung, spezifische Wärme und Atomgewicht solle 6,2 ergeben, so fand man den Ausweg, zu erklären, daß dieses Element „erst bei höherer Temperatur in den Geltungsbereich des Dulong-Petit-Gesetzes trete“ (z. B. H. F. Weber 1875, bei der Untersuchung der spezifischen Wärme des C, B, Si).

Bei der Aufstellung der Tabelle jener Elemente, deren spezifische Wärme mit dem Dulong-Petit-Gesetz (wie wir es kurz nennen wollen) übereinstimmt, ist man auch etwas wunderlich zu Werke gegangen. Man kann nämlich, kurz gesagt, in eine solche Tabelle ein jedes Element, sogar den festen Wasserstoff, hineinbringen. Hier etwa eine orientierende Probe:

Element	Spez. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
H	6,20	1	6,2
Li	0,89	7	6,2
C	0,52	12	6,2
Fe	0,111	56	6,2
Au	0,0815	197	6,2

In der Tat, daß so verschiedenartige Elemente einerlei Atomwärme haben, ist interessant — aber diese Tabelle gilt *nur*

für	H	bei etwa	-240°	(Dewar 1902)
"	Li	"	40	(Laemmeli 1905)
"	C	"	1500	(Weber 1875)
"	Fe	" ca.	0	(Pionchon 1887)
"	Au	" etwa	100	(nach Landolt)

Wie man sieht, sind das *so verschiedene* Temperaturen, daß man doch mit Recht fragen könnte, warum man sie *so* wählt, daß gerade 6,2 (oder 6,3) als Atomwärme erscheint?¹⁾ Man kann offenbar anstatt des Dulong-Petit-Gesetzes etwa folgendes Gesetz aussprechen: „Die Atomwärmen fester Elemente sind konstant, nämlich etwa 3,5“. Diese Zahl kann man willkürlich annehmen zwischen etwa 3,5 und 9,5! Man findet immer für jedes Element eine Temperatur, für welche dieses „Gesetz“ gilt, z. B.

Element		Temperatur	Atomwärme	Quelle
Li	7	etwa -150°	3,5	Laemmeli 1905
C	12	" +450	3,5	Weber 1875
Al	27	" -250	3,5	Bontscheff 1898
Mn	55	" -200	3,5	Laemmeli 1905
Chrom	52	" -180	3,5	Adler 1901

Alle diese Temperaturen sind (ausgenommen den Wert für C) aus den weiter unten angeführten Formeln *extrapoliert*, d. h. die Versuche wurden *nicht* bis zu dieser Temperatur geführt. Dennoch läßt es diese Tabelle als sicher erkennen, daß die Meinung irrig ist, als wäre gerade *dort* nur, wo die spezifische Wärme mit dem Dulong-Petit-Gesetz nicht stimmt, eine große Veränderlichkeit derselben vorhanden.

Alle spezifische Wärmen fester Elemente ändern sich vom absoluten Nullpunkt an bis zum Schmelzpunkt (bei konstantem Druck) sehr stark. (Etwa um 300 Proz.)

Dies also zur Richtigstellung des Dulong-Petit-Gesetzes. Nun ist aber dieses Gesetz, ungenau ausgesprochen, sozusagen richtiger: „Ein Gramm eines festen Elementes kann mit

1) Man vgl. z. B. R. Holleman, Anorg. Chemie; E. Riecke, Experimentalphysik. Dort wird gesagt, die betreffenden spezifischen Wärmen (H ist nicht dabei) „beziehen sich auf den festen Aggregatzustand“, oder „auf ungefähr 0° C.“.

um so weniger Wärmezufuhr um ein Grad Celsius erwärmen, je dichter das Element ist". Solange wir noch keine kinetische Theorie fester Körper (analog der Gastheorie) haben, wird es wohl nicht gelingen, diejenigen Temperaturen zu ermitteln, bei denen, unter einem bestimmten Drucke, ein gewisses Element einen vorgeschriebenen Wert der Atomwärme hat, d. h. einen genauen Ausdruck dieser Regelmäßigkeit können wir nicht geben.

Aber man kann vermuten, daß diejenigen Temperaturen, bei denen alle Elemente einen bestimmten Wert A_t der Atomwärme haben, gewissermaßen *korrespondierende Temperaturen* seien und ferner, daß der *gesamte physikalische Zustand* der verschiedenen Elemente (unter Außerachtlassung des Einflusses von Druck etc.) beim *Vorhandensein dieser Temperaturen* ein *analoger, entsprechender* sei. Der Begriff „entsprechende Zustände“ möge etwa so aufgefaßt werden: Druck, Volumen und Temperatur werden mit den *kritischen Daten* als den Einheiten gemessen; bei dieser Meßmethode mögen verschiedene Substanzen *dann* als in „entsprechenden Zuständen“ befindlich angesehen werden, wenn sie *gleiche Temperatur* und *gleichen Druck* haben; man findet dann die „entsprechenden“ in Celsiusgraden gemessenen Temperaturen durch Rückveränderung des Maßstabes der Temperatur.¹⁾

So sind also vor allem die kritischen Zustände der verschiedenen Substanzen „entsprechende“, ebenso die dabei vorhandenen Temperaturen und Drucke.

Aber die spezifische Wärme der Substanzen ist bei den kritischen Punkten noch nicht untersucht. Man muß also danach trachten, andere, ins Beobachtungsgebiet fallende, „vergleichbare“ Zustände zu erkennen, und das Verhalten der spezifischen Wärme in diesen Punkten zu untersuchen. Da bietet sich nun offenbar in erster Linie der *Schmelzpunkt* dar. Der Schmelzpunkt eines festen Körpers ist derjenige (durch eine bestimmte Kombination von Druck und Temperatur hervorgebrachte) Zustand des Körpers, bei dessen Vorhandensein eine *Wärme-*

1) Es ist allerdings nicht ausgemacht, daß die so definierten Zustände auch für *feste* Körper *korrespondierende* seien; aber man kann es vermuten.

zuführ keine Temperaturveränderung, sondern nur eine Volumen-(und sonstige) Veränderung hervorruft.¹⁾ Wären die Schmelztemperaturen vom Druck unabhängig, so wären sie offenbar gerade *so vergleichbare Temperaturen*, wie die *kritischen*. Sehen wir also zunächst von der *Veränderlichkeit der Schmelztemperatur mit dem Druck* ab, betrachten wir die Schmelztemperaturen als *vergleichbare*, so kommen wir zu der Frage: sind die *Schmelzatomwärmen gleich*? Man findet, wenn man die bei der Schmelztemperatur bekannten Werte nimmt, ferner, wenn man die bis in die Nähe bekannten Werte bis zum Schmelzpunkt extrapoliert, nach den Angaben von Landolt und nach den weiter unten angeführten Formeln, folgende Werte der *Schmelzatomwärmen*:

Spez. Wärme bei der Schmelztemp.	Element	Atomgewicht	Schmelz- atomwärme	Schmelz- temperatur
1,35	Li	7	9,45	ca. 190°
0,35	Al	27	9,45	" 700
0,36	Na	23	8,28	" 100
0,25	S	32	8,00	" 120
0,145	Cu	64	9,28	" 1100
0,166	Ni	59	9,79	" 1600
0,142	Zn	65	9,23	" 420
0,114	Br	80	9,12	" -7
0,082	Ag	108	8,87	" 1040
0,068	Cd	112	7,39	" 315
0,0413	Pb	207	8,55	" 330

Man ist in der Tat überrascht von dieser weitgehenden Übereinstimmung der *Schmelzatomwärmen*. Wenn schon die angeführten Zahlen (sowohl die Schmelztemperaturen als auch die spezifische Wärme bei den Schmelztemperaturen) nicht genau sind (ausgenommen etwa für Al, Li, Br, die genau sind), so ist die Übereinstimmung doch eine auffallende, so daß es möglich ist, daß die noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten auf Kosten des *nicht vergleichbaren Druckes* zu setzen sind.

1) Ganz eindeutig ist diese Definition natürlich auch nicht, weil ja noch Umwandlungspunkte anderer Art existieren.

Einige erhebliche Ausnahmen müssen aber bemerkt werden:

Element	Schmelzatomwärme
Fe	ca. 20—25 (?)
Hg	ca. 6,5
P	„ 6,2
Ge	„ 6,0
In	„ 6,8
Bi	„ 7,1

Vielelleicht reihen sich das eine oder andere der hier angeführten Elemente noch in die obere Tabelle ein, wenn Schmelzpunkt und spezifische Wärme genauer bestimmt sein werden. Bezüglich des Eisens muß bemerkt werden, daß seine Atomwärme in der Nähe des bei 700° gelegenen *Umwandlungspunktes* den Wert von 9 bis 10 erreicht. Setzen wir diesen Punkt den Schmelzpunkten der anderen Substanzen gleich, so können wir behaupten (als wahrscheinlich richtig hinstellen):

1. *Die Atomwärmen fester Elemente sind in vergleichbaren Zuständen gleich.*

2. *Die Schmelzpunktatomwärmen sind (gleich, nämlich) 9 bis 10 Kalorien.*

Zum Schluß noch eine Bemerkung: Der „absolute Nullpunkt“ wäre wahrscheinlich eine ideal vergleichbare Temperatur. Obwohl es ja gewagt ist, bis zu so tiefen Temperaturen die Formeln zu extrapoliieren, versuchte ich es, aber die Werte zeigten weder Übereinstimmung noch sonst eine Regelmäßigkeit.

In einigen demnächst erscheinenden „Bemerkungen über die spezifischen Wärmen“ werde ich die theoretische Seite der Sache auseinandersetzen und zu den diesbezüglichen Auffassungen von Boltzmann, Clausius und Richarz Stellung nehmen.

II.

Im Zürcher Universitätslaboratorium hat Bontscheff¹⁾ 1898 die spezifische Wärme des Aluminiums nach einer sehr gut verwendbaren (Mischungs-)Methode bestimmt und gefunden:

$$\sigma_{\text{Al}} = 0,208897 + 1,61868 \cdot t \cdot 10^{-4} - 2,94246 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} + 4,6183 \cdot t^3 \cdot 10^{-10}.$$

1) W. Bontscheff, Diss. Zürich 1899.

	Temperatur	σ spez. Wärme	$\alpha \cdot \sigma$ (Atomwärme)
Beobachtungs- intervall	-100°	0,1893	5,12
	0	0,2089	5,65
	100	0,2226	6,02
	300	0,2434	6,58
	500	0,2739	7,40
	650	0,32	8,6

Nach derselben Methode hat Adler¹⁾ 1901 das Cr untersucht und fand:

$$\sigma_{\text{Cr}} = 0,103944 + 1,0591 \cdot t \cdot 10^{-4} - 2,9694 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} + 5,4088 \cdot t^3 \cdot 10^{-10}$$

	Temperatur	σ_{Cr}	$\sigma \cdot \alpha$
Beobachtungs- intervall	-100°	0,0898	4,67
	0	0,1039	5,4
	100	0,1121	5,83
	200	0,1176	6,11
	300	0,1236	6,43
	500	0,1503	7,82
	600	0,1872	9,7

Nach eben derselben Methode habe ich im Zürcher Universitätslaboratorium das *Mangan* untersucht und gefunden:

$$\sigma_{\text{Mn}} = 0,10722 + 7,8012 \cdot t \cdot 10^{-5} - 1,1085 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} + 3,8178 \cdot t^3 \cdot 10^{-10}$$

	Temperatur	σ_{Mn}	$\alpha \cdot \sigma$
Beobachtungs- intervall	-100°	0,0979	5,88
	0	0,1072	5,9
	100	0,1143	6,29
	200	0,1214	6,62
	300	0,1309	7,20
	400	0,1450	7,98
	500	0,1652	9,09

(Das untersuchte Stück war ein etwa $1/2$ kg schwerer Klotz von Merck in Darmstadt, aus dem Kugeln von verschiedenen Größen gedreht wurden.)

Schließlich habe ich auch noch das *Lithium* untersucht. Regnault hatte 1849 die spezifische Wärme des Li zu 0,9408 zwischen 26° und 100° gefunden. Aber er hatte nur 0,9 g Li, die er in eine Bleihülle von 110 g einschloß, so daß es verwunderlich ist, daß er einen so guten Wert erhielt (0,9408

1) F. W. Adler, Diss. Zürich 1901.

gegen etwa 0,923 nach meinen Ergebnissen); ich arbeitete mit 10 g Li, schloß auch das Li in *keinen Mantel* ein, sondern verwendete als Mischflüssigkeit Paraffinöl von der Dichte 0,8651 und der spezifischen Wärme 0,5134 statt Wasser. Li wurde in eine unten verschlossene Glasröhre (mittels eines am Li befestigten Al-Hakens) gesteckt, die Glasröhre kam in ein Paraffinbad, bei den Temperaturen von 140—180° in ein Leinölbad, bei tiefer Temperatur in die Kältemischung. War die Temperatur längere Zeit hindurch konstant geblieben, so wurde sie notiert (sie wurde an einem dicht am Glase, aber außen, also im Bad, befindlichen Quecksilberthermometer abgelesen) und dann wurde das Li mittels des Al-Hakens *rasch* (durch die Luft!) ins nebenan befindliche Kalorimeter gesteckt und *direkt als Rührer verwendet*, indem ich es, *innerhalb* des Paraffinöls, an dem Al-Haken auf- und abbewegte. Im übrigen wurden dieselben Apparate benutzt, wie bei der Bestimmung des Mn.

Es fand sich für das Li:

$$\sigma_{\text{Li}} = 0,7951 + 2,0632 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,5083 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 1,4207 \cdot 10^{-8} \cdot t^3.$$

	Temperatur	σ	$\sigma \cdot \alpha$
Beobachtungs- intervall	-273°	0,2151	1,5
	-200	0,8693	2,6
	-150	0,4941	3,5
	-100	0,5997	4,2
	-50	0,6964	4,9
	0	0,7951	5,6
	+80° bis +170°	0,9063	6,3
	50	1,0407	7,3
	100	1,2089	8,5
	150	1,3288	9,3
	180	1,3745	9,5

Bei etwa -60° zeigt die σ -Kurve einen Wendepunkt. Obwohl das Li bei „gewöhnlicher“ Temperatur dem Wortlaut der Regel von Dulong-Petit folgt, so ändert es doch seine spezifische Wärme stark mit der Temperatur. Man vergleiche hiermit etwa Richarz, Wied. Ann. 67. 1899. Im übrigen verweise ich auf die nun folgenden Bemerkungen, die voraussichtlich im nächsten Heft erscheinen.

Zürich, im Januar 1905.

(Eingegangen 17. Januar 1905.)

7. Zur Thermodynamik;
von K. von Wesendonk.

Geht ein materielles System, ohne daß ihm Wärme zugeführt oder entzogen wird, d. h. also adiabatisch, aus einem Zustande A in einen zweiten B über, nimmt seine Entropie dabei um ΔS zu, und hat man als kühlestes sog. Kältereservoir (refrigerator) ein solches von der Temperatur T_0 zur Verfügung, so muß bekanntlich, um den Anfangszustand A wieder zu erlangen, dem betreffenden Systeme mindestens die Wärmemenge $Q_0 = T_0 \Delta S$ entzogen werden, Q_0 ist also eine vergeudete (wasted) Energiemenge. Führt man das betreffende System umkehrbar von A nach B , so muß Wärme aufgenommen und in Arbeit verwandelt werden, diese erhält man also zu der bei dem adiabatischen Vorgange erhaltenen Arbeit noch hinzu. Nur wenn $\Delta S = 0$, also keine Entropievermehrung statthat, besteht ein solcher Unterschied nicht. Prof. Swinburne in seiner beachtenswerten Schrift¹⁾ benutzt den Umstand, daß $T_0 \Delta S$ wie oben die vergeudete (wasted) Energie angibt, zu einer dem Praktiker entsprechenden Definition der Entropie. Bei Wärmemotoren, die nach einem Kreisprozesse arbeiten, ist es Aufgabe des Technikers, die Zunahme der Gesamtentropie aller am Arbeitsvorgang und dem Wärmeaustausche beteiligter Körper²⁾ möglichst klein zu gestalten. Liegt kein Zyklus vor, wie das ja auch bei manchen Motoren der Fall,

1) James Swinburne, Entropy p. 37. 1904. Westminster, Archibald Constable and Co. Diese treffliche Schrift, wenn auch eigentlich für Techniker berechnet, dürfte allen, die sich für die einschlägigen Fragen interessieren, zum Studium empfohlen werden können, da sie energisch verbreiteten fehlerhaften Auffassungen der Entropielehre entgegentritt.

2) So daß also Motor, Wärmereservoir, Umgebung der Maschine etc., soweit daran Entropieänderungen möglich sind, zusammengenommen ein adiabatisch wirkendes System bilden.

so gibt ein adiabatischer Übergang von einem Zustande A zu einem anderen Zustande B bekanntlich die volle Umwandlung der Energiedifferenz¹⁾ zwischen A und B in mechanische oder äquivalente Arbeit. Die wirklichen Vorgänge sind nun stets irreversibel (auch im erweiterten Planckschen Sinne) und man erhält also stets in solchem Falle eine Zunahme der Entropie. Diese läßt sich durch keinerlei Einrichtung oder Anordnung der im System ablaufenden Prozesse aufheben, nur wenn alle Prozesse umkehrbar sind (wenigstens im Planckschen Sinne kann ΔS verschwinden, negativ kann es bekanntlich nie werden). Besteht die adiabatische Umwandlung aus reversiblen Vorgängen neben solchen irreversiblen, so tragen nur die letzteren zur Entropievermehrung bei, können sich aber niemals etwa gegenseitig aufheben. Man lasse z. B. eine Verbrennung irreversibel bei konstantem Volumen vor sich gehen, kühle dann die Produkte isentropisch auf die Temperatur der Umgebung ab, und bringe hierauf isotherm dieselben auf entsprechenden Druck. Die beiden letztgenannten Vorgänge geben nun, wenn man Verbrennungsstoffe und Umgebung zusammenfaßt als adiabatisch sich änderndes System, keine Entropieänderung, aber die Vermehrung ΔS durch die irreversible Verbrennung ist natürlich vorhanden und nicht wegzuschaffen. Dazu müßte man den Verbrennungsprozeß selbst umkehrbar verlaufen machen. Prof. Lorenz sagt in seinem bekannten Buche²⁾: „Wir müssen von demselben (dem Arbeitsprozesse) nur nach dem zweiten Hauptsatze verlangen, daß die Entropiesumme aller daran beteiligten Körper vor Beginn desselben mit derjenigen nach dem Ablaufe identisch ist. Da nun die Entropie S des Reaktionsproduktes bei derselben Temperatur T_1 und dem gleichen Drucke größer ist als die (anfängliche) Entropiesumme S_1 , so muß durch Hinzunahme eines neuen Körpers diese Entropiezunahme ausgeglichen werden, so zwar, daß dem der chemischen Reaktion unterworfenen System Wärme (Q_1) bei der Temperatur T_1 entzogen wird.“

1) Soll Arbeit nach außen geleistet werden, so muß die Energie von A nach B natürlich abnehmen. Entstehen lebendiger Kraft ist der mechanischen Arbeit natürlich gleichwertig zu rechnen.

2) H. Lorenz, Technische Wärmelehre p. 420. 1904.

„Dann lautet die Bedingung für die Gleichheit der Entropie des Gesamtsystems vor und nach dem Prozesse:

$$S - S_1 - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Diese Darlegung scheint Verf. jedenfalls leicht zu dem Mißverständnisse führen zu können, als sei es möglich einen adiabatischen Vorgang, der wenigstens teilweise irreversibel verläuft, zu einem isentropischen zu machen. Prof. Stodola¹⁾, der ja um die Betrachtung nicht zyklischer technischer Prozesse sich besonders verdient gemacht, stellt eine ähnliche Gleichung auf, nämlich:

$$S' - S + \frac{Q_0}{T_0} = n,$$

wo n eine positive Größe bez. Null bedeutet, S' ist die Entropie des Arbeitskörpers nach der Umwandlung, S dagegen vor dieser. Die Wärmemenge Q_0 ist bei Temperatur T_0 auf ein Wärmereservoir übergegangen. Damit n verschwindet, müsste jede nicht umkehrbare Zustandsänderung vermieden werden, dann erhalte man auch den maximalen Nutzeffekt bei gegebenem Anfangs- und Endzustand des Arbeitskörpers. Praktisch liegt wohl meist die Frage so, daß eine bestimmte Energieabnahme (z. B. Brennstoffe) vor der Verbrennung und die Reaktionsprodukte am Schlusse auf Temperatur und Druck der Umgebung zur Umwandlung in nutzbare Arbeit gegeben erscheint. Wenn man nun den Arbeitskörper allein diese Umwandlung adiabatisch ausführen lassen kann (z. B. die Brennstoffe), ohne daß die Umgebung in Mitleidenschaft gezogen wird, so erreicht man direkt den völligen Übergang der fraglichen Energieabnahme in nutzbare Arbeit bez. lebendige Kraft. Es dürfte sich meistens empfehlen dabei die vorkommenden Prozesse so nahe wie möglich direkt umkehrbar zu gestalten, und so die Entstehung von vis viva möglichst klein zu machen, da diese sich bekanntlich sehr leicht in Wärme umsetzt und dann der praktischen Ausbeutung verloren geht: Freilich gilt das nicht für solche Fälle, in denen Erzeugung lebendiger Kraft gerade der praktische Zweck ist (wie bei Geschossen, Ventilatoren, Erregung von Strömungen

1) A. Stodola, Dampfturbinen p. 208. Berlin bei Springer 1903.

in Flüssigkeiten etc.), hier würden die eigentlich unendlich langsam verlaufenden direkt umkehrbaren Prozesse nicht gerade am Platze sein. Häufig geht es nun nicht an, den gegebenen Endzustand durch eine adiabatische Änderung des Arbeitskörpers allein zu erreichen, man muß die Umgebung bez. Wärmereservoir mit in den Prozeß hineinziehen. Wird nun Wärme an diese abgegeben, so geht sie, da jetzt Arbeitskörper und Umgebung bez. Reservoir zusammen erst ein adiabatisch veränderliches System bilden, von der gegebenen Energieverminderung ab, und es erscheint geboten, diese schädliche Größe möglichst klein ausfallen zu lassen. Das Problem besteht in diesem Falle darin, die Energieabnahme des (adiabatisch sich verändernden) Gesamtsystems tunlichst nicht kleiner zu machen als diejenige, welche zur Ausnutzung bestimmt ist, ja bekanntlich ist man sogar unter Umständen in der Lage, der Umgebung noch Wärme zu entziehen und in Arbeit zu verwandeln (z. B. komprimierte Gase, die sich unter der Temperatur der Umgebung abkühlen, Flüssigkeiten, welche bei dieser verdampfen). Friedenthal und im Anschluß daran Stodola¹⁾ haben vorgeschlagen, die Abwärme Q_0 zum Verdampfen des flüssigen Brennstoffes zu verwenden und den so entwickelten Dampf statt der Flüssigkeit zu verbrennen. Bei geeignetem Brennstoff und Evaporationsapparate für die abziehenden (Auspuff)-Flammengase läßt es sich dann erreichen, daß die Verbrennungswärme des bei der Temperatur der Umgebung zu Gebote stehenden Brennmaterials ganz in Arbeit verwandelt wird und die Reaktionsprodukte mit Temperatur und Druck der Umgebung abziehen.²⁾ Überhaupt scheint dem Verfasser die vollständige Ausnutzung der Wärmetonungen bez. Energieabnahmen bei chemischen Prozessen keinerlei prinzipiellen theoretischen Bedenken zu unterliegen, es sind nur die praktisch gegebenen Umstände, die Schwierigkeiten bereiten.³⁾ Läßt man die Verbrennung genügend langsam vor

1) A. Stodola, l. c. p. 209 u. 217.

2) Dabei wird von Verlusten^w durch Leitung und Strahlung, wie überhaupt bei solch theoretischen Betrachtungen, abgesehen.

3) J. Swinburne spricht l. c. p. 52 u. 22 mit Recht von incurred waste, nicht waste schlechthin, weil die Vergeudung nicht einzutreten braucht, auch bei irreversiblen Prozessen, solange der Arbeitskörper in

sich gehen, so daß die erzeugte Wärme (wie in einem Kalorimeter) auf ein vollkommenes Gas allmählich übergeht und eine isotherme umkehrbare Ausdehnung desselben bewirkt, dann würde ja doch zu erreichen sein, daß die Reaktionsprodukte in dem Zustande der Umgebung austreten und die ganze sogenannte Wärmetönung bei konstantem Druck in mechanische Arbeit übergeht. Auch ein Stoff, der die genannte Wärme aufnimmt und unter Arbeitsleistung eine Änderung ohne definitive Energievariation erfährt, würde bekanntlich dasselbe leisten. Hat man ein genügend komprimiertes Gas zur Verfügung (eventuell den zur Verbrennung dienenden Sauerstoff selbst), das die Reaktionswärme aufnimmt, oder resultiert bei der chemischen Umsetzung ein sehr hoher Druck, so kann eine isentrope Ausdehnung zum Drucke der Umgebung die ganze Wärmetönung aufbrauchen, ja selbst unter die Temperatur der Umgebung gelangen. Sind die Verbrennungsprodukte als vollkommene Gase anzusehen und kühlte man sie isentropisch auf die Temperatur der Umgebung ab, so haben sie bekanntlich dieselbe Energie wie im Zustande der Umgebung (sie hängt ja nur von der Temperatur ab), und es ist auch hier die Reaktionswärme ganz in mechanische Arbeit übergeführt. Praktisch wird nur selten, wenn etwa ein Vakuum als Nebenprodukt eines anderen technischen Vorganges zur Verfügung steht, dieses Ergebnis von Bedeutung sein, aber der Umstand, daß die isotherme Kompression auf Zustand der Umgebung vor genommen werden muß, um den Austritt der Verbrennungs gase aus dem Motor zu ermöglichen, erscheint doch wohl, wie schon oben angedeutet, als ein mehr äußerlicher Umstand.

Wenn zur Ausnutzung bestimmte Stoffänderungen (deren Energieabnahme in Arbeit verwandelt werden soll) gegeben sind, so ist auch die Entropieänderung von vornherein gegeben, und damit ist natürlich bei den anzuwendenden Prozessen zu rechnen. Wenn ich Hrn. Lorenz recht verstehe, ist anzunehmen, daß die Verbrennungsprodukte im Zustande der Umgebung den Brennstoffmaterialien gegenüber eine Zunahme der Entropie aufweisen. Notwendig ist das nicht, denn bei den

verändertem Zustande bleibt, erst bei Zurückführung in den Anfangszustand muß Arbeit in Wärme degradiert werden.

gewöhnlichen Kalorimeterbestimmungen z. B. werden die Reaktionsprodukte durch Wärmeabgabe auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt. In der Clausiuschen Ungleichung für einen Kreis

$$\int_1^2 \frac{dq}{T} + S_1 - S_2 \geqslant 0$$

braucht, wenn die dq (bez. $\int^2 dq/T$) negativ sind, die Entropieänderung von S_1 zu S_2 nicht mehr notwendig positiv zu sein. Praktisch ist aber die Zunahme der Entropie in unserem Falle günstiger, denn sie gibt die Möglichkeit, wie oben angegeben, die Wärme der Umgebung auch noch auszunutzen. Bei Abnahme der Entropie ist das Endziel durch einen adiabatischen Prozeß mit den Brenn-(Reaktions-) Stoffen allein nicht zu erreichen, und es muß eine Vergeudung von Energie an die Umgebung eintreten.

Man spricht meist von der Ausnutzung der Wärmetönung, aber häufig erhebt sich auch die Frage, wie weit die chemische Arbeit (speziell chemische Energieänderung) ohne Dazwischen- treten von Wärmebildung in Nutzarbeit verwandelt werden könnte. Nach den klassischen Arbeiten von Gibbs erscheint die speziell chemischem Stoffumsatz entsprechende elementare Energieänderung oder Arbeit unter der Form $\sum \mu_r dm_r$, wo μ_r bekanntlich das chemische Potential des Bestandteiles m_r bezeichnet, dessen Vermehrung um dm_r die Energieänderung $\mu_r dm_r$ bewirkt. Will man, um diese möglichst völlig auszunutzen, den Vorgang direkt umkehrbar machen, so muß man mit Hrn. Neumann äußere Kräfte eingeführt denken, welche diesen chemischen Kräften das Gleichgewicht halten. Eine elementare umkehrbare Variation der Energie E nimmt dann für ein homogenes Gebilde (gasförmig oder flüssig) die Form an, wenn als äußere Arbeit sonst nur $p dv$ auftritt:

$$dE = T dS - p dv + \sum \mu_r dm_r,$$

wo S die Entropie, T die absolute Temperatur, p den Druck, v das Volumen bedeutet. Die $\sum \mu_r dm_r$ steht hier als äußere Arbeit gegen die eingeführten (Neumannschen) Kräfte, sie ist wohl jedenfalls als mögliche Nutzarbeit zu betrachten (etwa

auch elektrischer Natur). Wird nun das Volumen v konstant gehalten, keine Wärme zu- oder abgeführt, so sind dv und $dS = 0$. Wenn dann aber die Stoffteilchen dm , aus Verbindungen ein- oder austreten, so ändert sich im allgemeinen auch die Entropie, und das muß durch eine Temperaturänderung abgeglichen werden; bei isentropischem Vorgange hat man es eben nicht mehr mit völlig willkürlichen virtuellen Variationen zu tun. Die Energieänderung dE , welche der Wärmetönung bei konstantem Volumen entspricht, ist also teilweise thermisch, außer wenn die Stoffumsetzungen an sich keine Entropieänderung bedingen. In diesem Falle, der bei gewissen Daniellschen Elementen nahezu einzutreten scheint, kann man dann wohl sagen, die chemische Energieänderung sei einer Nutzarbeit völlig gleichwertig.¹⁾ Die Änderung ist dann isentropisch und isotherm zugleich, was bei mehr als zwei Bestimmungsvariablen möglich.²⁾

Diese Betrachtungen dürften wohl wieder deutlich zeigen, wie schwer es ist, Wärme- und chemische Energie voneinander zu scheiden, und daß verschiedene Auffassungen auf diesem Gebiete durchaus nicht ausgeschlossen erscheinen.

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Vorlesungen über Theorie der Wärme p. 282—292 und besonders p. 302.

2) W. Voigt, Thermodynamik 1. p. 287.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

8. Über die Berechnung
der Konstanten a und b der van der Waalsschen
Gleichung aus den kritischen Werten;
von E. Haentzschel.

1. Die Herren Guye und Friderich¹⁾ haben gezeigt, wie man die Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten berechnen kann. Indem ich zuerst über das Verfahren der beiden Verfasser berichte, will ich alsdann zeigen, wie man gerade die rechnerische Seite desselben, also das Ziel ihrer Bemühungen, ungemein vereinfachen kann.

Schreibt man die van der Waalssche Gleichung in der Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)(1 + \alpha t)$$

und ordnet man die Werte

$$p_0 = 1 \text{ Atmosph.}, \quad v_0 = 1 \text{ ccm}, \quad t = 0^\circ \text{ Celsius}$$

einander zu, so ist

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Wird die absolute Temperatur T durch die Gleichung

$$T = t + 273^\circ$$

eingeführt, so ist

$$(I) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\frac{T}{273},$$

oder nach Potenzen von v geordnet,

$$(II) \quad v^3 - \left(b + \frac{T(1+a)(1-b)}{273 p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0.$$

1) Ph. A. Guye u. L. Friderich, Archives des sciences phys. et natur. 4. Période. 9. Genf 1900.

Bedeuten v_c , p_c , T_c die *kritischen Werte* von Volumen, Druck und Temperatur, so lautet die Gasgleichung für diese:

$$(II\ a) \quad v_c^3 - \left\{ b + \frac{T_c(1+a)(1-b)}{273 p_c} \right\} v_c^2 + \frac{a}{p_c} v_c - \frac{ab}{p_c} = 0,$$

und es knüpft sich nach van der Waals an dieselbe die Bedingung, daß ihre drei Wurzeln v_c' , v_c'' und v_c''' einander gleich sein müssen. Dies führt bekanntlich auf die drei Bedingungsgleichungen¹⁾:

$$3 v_c = b + \frac{T_c(1+a)(1-b)}{273 p_c},$$

$$3 v_c^2 = \frac{a}{p_c},$$

$$v_c^3 = \frac{ab}{p_c}.$$

Durch Division der beiden letzten Gleichungen ergibt sich für das *kritische Volumen* v_c der Wert

$$v_c = 3b.$$

Deshalb ist

$$(1) \quad p_c = \frac{a}{27 b^2},$$

$$(2) \quad T_c = \frac{2184 a}{27 b (1+a)(1-b)}.$$

Aus (1) folgt a als Funktion von b

$$(1) \quad a = 27 p_c b^2.$$

Wird dieser Wert in die Gleichung (2) eingesetzt und ordnet man nach Potenzen von b , so erhält man:

$$(III) \quad b^3 - b^2 + \frac{(2184 p_c + T_c)}{27 p_c T_c} b - \frac{1}{27 p_c} = 0.$$

Indem sich also die gesuchte Konstante b als die Wurzel einer kubischen Gleichung erweist, ersieht man sofort, daß diese *eine oder drei reelle Wurzeln* besitzen kann. Guye und Friderich geben an, daß beide Fälle möglich sind. Da jedoch das kritische Volumen v_c nur ein kleiner Bruchteil des Gasvolumens, b aber gleich $\frac{1}{3} v_c$ ist, so ist bei der Existenz von drei reellen Wurzeln nur die kleinste derselben brauchbar. Zur Berechnung von b setzen sie $b = y + \frac{1}{3}$ und führen damit die vorgelegte

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie. 3. Aufl. 1900. p. 221.

kubische Gleichung in ihre Normalform über, deren brauchbare Wurzel sie mit Hilfe der *Cardanischen Formel* zu bestimmen suchen. Da aber die Koeffizienten von (III) sehr kleine Zahlen sind, so muß die Ausführung der Rechnung, wie sie auch an einem Musterbeispiel zeigen, mit siebenstelligen Logarithmen unter Ausnutzung der Partes proportionales derselben geschehen. Zur Abkürzung dieses peniblen Verfahrens geben sie eine Näherungsformel für b ohne Beweis an:

$$b = 0,000\,449\,6 \left(\frac{T_c}{p_c} \right) + 0,000\,001\,835 \left(\frac{T_c}{p_c} \right)^3.$$

Dagegen gewinne ich im folgenden eine Näherungsformel für b von so einfacher Art, daß man die Rechnung meistens ohne Anwendung von Logarithmen ausführen wird, in jedem Falle genügen fünfstellige. Das Ganze ist ein hübsches Beispiel für die Anwendung der Kegelschnittlehre; ich pflege es daher in meinen an der Technischen Hochschule gehaltenen Vorlesungen, die den Zweck haben, Chemiker und Hüttingenieure in die höhere Mathematik einzuführen, stets vorzutragen und glaube, daß die Veröffentlichung auch unter diesem Gesichtspunkte vielleicht von Nutzen sein kann.

2. Um zu zeigen, wie man zu der einzigen brauchbaren Wurzel gelangt, gehe man auf die Gleichungen (1) und (2) zurück, indem man denselben die Form gibt:

$$(1) \quad b^2 = \frac{1}{27 p_c} a,$$

$$(2) \quad (1 + a)(1 - b) = \frac{2184 p_c}{T_c} b.$$

Ersetzt man für den Augenblick a durch x und b durch y , und stellt man sich unter x und y die Koordinaten eines Punktes vor, so ist

$$(1) \quad y^2 = \frac{1}{27 p_c} x$$

die Gleichung einer *Parabel*, und

$$(2) \quad (1 + x)(1 - y) = \frac{2184 p_c}{T_c} y,$$

wie sich leicht zeigen läßt, die einer *gleichseitigen Hyperbel*.

Denn führt man in (2) statt x und y neue Koordinaten durch die Gleichungen ein:

$$(3) \quad \begin{cases} x = x' - \frac{2184 p_e}{T_e} - 1, \\ y = -y' + 1, \end{cases}$$

so erhält man

$$\left(x' - \frac{2184 p_e}{T_e} \right) y' = \frac{2184 p_e}{T_e} (1 - y'),$$

oder

$$(2') \quad x' y' = \frac{2184 p_e}{T_e}.$$

Die Frage nach der Realität der Wurzeln von (III) ist also gleichbedeutend mit der anderen, *wie viele reelle Schnittpunkte hat die Parabel mit der gleichseitigen Hyperbel?*

Da der kritische Druck p_e eine positive Größe ist, so besitzt unsere Parabel nur Punkte im *ersten* und *vierten Quadranten*. Aus der Gleichung (2') für die gleichseitige Hyperbel geht hervor, daß deren Asymptoten die Gleichungen haben

$$x' = 0 \quad \text{und} \quad y' = 0,$$

bez. wegen (3)

$$x = -\frac{2184 p_e}{T_e} - 1 \quad (\text{Gerade } L_1),$$

$$y = 1 \quad (\text{Gerade } L_2),$$

wobei zu bemerken ist, daß auch T_e und p_e nur positiver Werte fähig sind. Daraus aber fließt wiederum die Folgerung, daß in (2) positive Werte von $x (= a)$ und negative Werte von $y (= b)$ miteinander unvereinbar sind, d. h. die gleichseitige Hyperbel besitzt im *vierten Quadranten* keinen einzigen Punkt. Da nun die Schnittpunkte der Hyperbel mit der Y -Achse bez. X -Achse die Koordinaten haben

$$x = 0, \quad y = \frac{T_e}{2184 p_e + T_e} \quad (\text{Punkt } M),$$

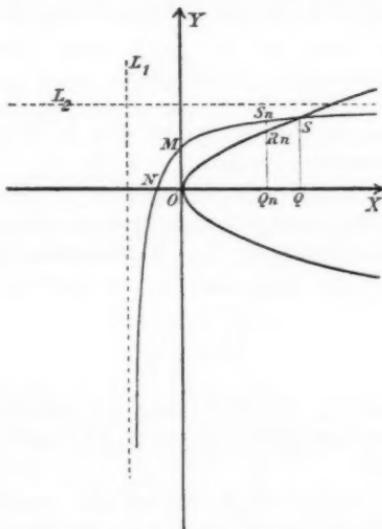
und

$$x = -1, \quad y = 0 \quad (\text{Punkt } N),$$

so ist klar, daß allein derjenige Zweig der gleichseitigen Hyperbel für den Schnitt mit der Parabel in Frage kommt, der aus dem *dritten Quadranten* aufsteigend und dabei die Gerade L_1 zur Asymptote habend, in N die X -Achse schneidet,

alsdann in den zweiten Quadranten eintritt, den er bei Punkt M verläßt, um in den ersten Quadranten überzugehen (Figur). Hier im ersten Quadranten liefert der erste Schnittpunkt von Parabel und gleichseitiger Hyperbel die allein brauchbare Wurzel von (III).

3. Die Berechnung von b ist demnach gleichbedeutend mit der Ermittelung der Ordinate dieses Schnittpunktes. Da



es hier nun weniger auf die exakte Darstellung des Wertes von b ankommt, als vielmehr darauf, einen Näherungswert für b zu finden, der den Zahlenwert von b schnell ergibt, so ersieht man aus der Figur, daß es genügt, Ordinaten von Hyperbel-Punkten zu ermitteln, die möglichst in der Nähe des gesuchten Schnittpunktes S liegen. So empfiehlt es sich als erste Näherung für b die Ordinate OM des Punktes M auf der Y -Achse zu nehmen, also anzusetzen:

$$(IV) \quad b_0 = \frac{T_e}{2184 p_e + T_e},$$

oder

$$b_0 = \frac{1}{1 + \frac{2184 p_e}{T_e}}.$$

Für Wasserstoff z. B. ist $T_c = 38,5$ und $p_c = 20$. Demnach ist

$$\frac{2184 p_c}{T_c} = \frac{2184 \cdot 20}{38,5} = 1134,54.$$

$$b_0 = \frac{1}{1134,54} = 0,0008806.$$

Guye und Friderich geben in ihrer Tafel I an $b = 0,00088$. Die Formel (IV) ist um so brauchbarer, je größer

$$(4) \quad \tau = \frac{2184 p_c}{T_c}$$

ist. Für unser Beispiel genügt sie also vollkommen, wie wir später noch beweisen werden.

Um einen besseren Näherungswert zu erhalten, errichte man in einem Punkte Q_n der positiven X -Achse das Lot, das in seinem Abschnitt $Q_n R_n$ die Parabelordinate und in dem Abschnitt $Q_n S_n$ die Hyperbelordinate darstellt. Dabei soll, wenn man

$$(5) \quad \sigma = \frac{1}{27 p_c}$$

setzt, der Punkt Q_n die Entfernung $n\sigma$ vom Anfangspunkt 0 haben. Demnach ist auf Grund von (1) die Parabelordinate $Q_n R_n$ bestimmt durch

$$Q_n R_n = \sqrt{n} \sigma$$

und die Hyperbelordinate durch die Gleichung (2):

$$(1 + n\sigma)(1 - Q_n S_n) = \tau \cdot Q_n S_n, \\ \text{d. h.}$$

$$Q_n S_n = \frac{1 + n\sigma}{1 + n\sigma + \tau}.$$

Wird demnach n passend gewählt, so wird S_n in größter Nähe des Schnittpunktes S liegen, und zwar links oder rechts von demselben, je nachdem

$$Q_n R_n - Q_n S_n \leq 0, \\ \text{bez.}$$

$$\sqrt{n} \sigma - \frac{1 + n\sigma}{1 + n\sigma + \tau} \leq 0$$

ist. Für die Ordinate QS des Schnittpunktes aber wird die Gleichung gelten:

$$(6) \quad \sqrt{n} \sigma = \frac{1 + n \sigma}{1 + n \sigma + r}.$$

Dies ist eine Bestimmungsgleichung für n . Sie ist, wenn man $\sqrt{n} = \xi$ setzt, vom *dritten Grade*; denn man erhält:

$$\xi^3 \sigma^2 - \xi^2 \sigma + \xi(1 + r) \sigma - 1 = 0.$$

Da σ nur eine kleine Zahl ist, so kann man sich auf die Ermittlung eines *angenäherten, ganzzahligen* Wertes von $\xi = \sqrt{n}$ beschränken und ansetzen

$$(7) \quad \sqrt{n} \cdot \sigma \sim \frac{1}{1 + r} \sim b_0.$$

Ist demnach n der soeben charakterisierte ganzzahlige Näherungswert, der mit Hilfe von Gleichung (7) gewonnen wird, so ist

$$b = \frac{1 + n \sigma}{1 + n \sigma + r}$$

bez.

$$(V) \quad b = \frac{1 + \frac{n}{27 p_c}}{1 + \frac{n}{27 p_c} + \frac{2184 p_c}{T_c}}$$

ein *Näherungswert* für b , der den höchsten Anforderungen entspricht; er geht für $n=0$ in den Wert b_0 der Formel (IV) über.

Beispiele. 1. Für Wasserstoff war, wie vorher berechnet,

$$b_0 = 0,0008806.$$

Deshalb ist

$$\begin{aligned} \sqrt{n} &\sim \frac{b_0}{\sigma} \sim 0,0008806 \cdot 27 p_c \\ &\sim 0,0008806 \cdot 27 \cdot 20, \\ &\sim 0,475524; \end{aligned}$$

$$\sqrt{n} \sim \frac{1}{2},$$

$$n \sim \frac{1}{4}. \quad n = 0.$$

Für Wasserstoff ist demnach $n=0$ zu setzen; es ist $b = 0,00088$.

2. Für Stickstoff ist $T_e = 127$, $p_e = 33$. Demnach ist

$$\tau = \frac{2184 \cdot 33}{127} = 567,5. \quad \sigma = \frac{1}{27 \cdot 33} = \frac{1}{891} = 0,001112.$$

$$b_0 = \frac{1}{1 + \tau} = \frac{1}{568,5} = 0,001759.$$

$$\sqrt{n} \sim \frac{b_0}{\sigma} \sim 0,001759 \cdot 891 \sim 1,6.$$

$$n = 2.$$

Folglich ist

$$b = \frac{1 + 2 \cdot \sigma}{568,5 + 2 \cdot \sigma} = \frac{1,00224}{568,50224} = 0,001763;$$

nach Guye und Friderich: 0,00176.

3. Für Sauerstoff ist $T_e = 154,2$ und $p_e = 50,8$. Demnach ist

$$\tau = 719,5 \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{1}{1371,6} = 0,000729.$$

$$b_0 = \frac{1}{720,5} = 0,001388.$$

$$\sqrt{n} \sim 0,001388 \cdot 1371,6 \sim 1,9,$$

$$n \sim (1,9)^2 \sim 3,61.$$

$$n = 3.$$

$$b = \frac{1 + 3 \cdot 0,000729}{720,5 + 3 \cdot 0,000729} = \frac{1,002187}{720,502187},$$

$$b = 0,001391;$$

in Übereinstimmung mit Guye und Friedrich: 0,00139.

4. Für Kohlendioxyd ist $T_e = 304,35$ und $p_e = 72,9$. Demnach ist

$$\tau = 523,1333 \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{1}{1963,3} = 0,000508.$$

$$b_0 = \frac{1}{524,1333} = 0,0019079.$$

$$\sqrt{n} \sim 0,0019079 \cdot 1968,3 \sim 3,75,$$

$$n \sim (3,75)^2 \sim 14 \frac{1}{16}.$$

$$n = 14.$$

$$b = \frac{1 + 14 \cdot 0,000508}{524,1333 + 14 \cdot 0,000508} = \frac{1,007112}{524,1404},$$

$$b = 0,0019215;$$

in Übereinstimmung mit Guye und Friderich: 0,00192.

Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß man der Formel (V) mit ihrer so durchsichtigen Herleitung in Zukunft den Vorzug geben wird vor der von den Herren Guye und Friderich aufgestellten, deren Verdienst, das sie sich durch Berechnung der Tafel erworben haben, natürlich ungeschmälert bleibt.

Die andere Konstante a ergibt sich nun leicht aus der Formel

$$(1) \quad a = 27 p_e b^2,$$

in der jetzt b als bekannt anzusehen ist.

Berlin, 16. Januar 1905.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

9. *Untersuchung
des Überganges elektrischer Ströme zwischen
Flüssigkeiten und Gasen;
von Karl Klüpfel.*

(Aus der Marburger Dissertation vom 14. November 1903.)

Über die Untersuchung hat Hr. Prof. Richarz schon kurz berichtet in der Sitzung vom Juli 1903 der Naturforschenden Gesellschaft zu Marburg.¹⁾

Hr. J. Gubkin²⁾ hat auf Veranlassung von Hrn. Warburg untersucht, ob beim Übergang eines Stromes aus einer Salzlösung in eine Dampf- oder Gasatmosphäre an der Oberfläche der Flüssigkeit Metall abgeschieden wird, und dies für Silber, Zink und Platin nachgewiesen. Hr. John E. Myers³⁾ hat ferner auf Veranlassung von Hrn. F. Kohlrausch untersucht, ob bei Strömen, die von einer Influenzmaschine geliefert waren, bei im übrigen aber regulärer Elektrolyse mit ein-tauchenden Elektroden das Faradaysche Gesetz erfüllt sei; es fand sich in der Tat bestätigt. Die Möglichkeit jener von Gubkin nachgewiesenen metallelektrodenlosen Elektrolyse an der Grenzfläche von flüssigem Elektrolyt und Gas haben implicite Otto Berg und Karl Knauth⁴⁾ angenommen, obwohl sie für den von ihnen behandelten interessanten und wichtigen Fall des Einflusses der Elektrizität auf den Sauerstoffgehalt unserer Gewässer nachwiesen, daß dieser Einfluß nicht durch gewöhnliche Elektrolyse zustande kommt.⁵⁾

In meiner Arbeit habe ich untersucht, welche Prozesse beim Übergang eines Stromes zwischen Jodkaliumlösung und Luft, sowie zwischen verdünnter Schwefelsäure und Wasser-

1) F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. Nr. 7. p. 47—53. 1903.

2) J. Gubkin, Wied. Ann. 32. p. 114. 1887.

3) John E. Myers, Wied. Ann. 55. p. 297. 1895.

3) O. Berg u. K. Knauth, Naturwiss. Rundschau 13. Nr. 51 u. 52. 1898; insbesondere p. 661 u. p. 675.

5) O. Berg u. K. Knauth, Mittheilungen des Naturwiss. Vereins zu Greifswald, 38. Jahrg. p. 16. 1901.

dampf vor sich gehen an der Grenzfläche und im Gas- bez. Dampfraum, und ob dabei die Faradayschen Gesetze erfüllt seien.

I. Für die Versuche mit wässriger *Jodkaliumlösung* waren die *Anordnungen* folgende: In ein weiteres Becherglas von 6,8 cm Durchmesser und 8,5 cm Höhe wurde ein zweiter Glaszyylinder von 4,5 cm Durchmesser und 9,7 cm Höhe hineingesetzt, dessen Boden durch eine poröse Tonplatte verschlossen war. Beide Gefäße waren mit der Jodkaliumlösung gefüllt. In die äußere Flüssigkeit tauchte als Elektrode ein Platinblech ein; in die innere Flüssigkeit bei Vorversuchen mit *eintauchender* Elektrode ein Platindraht, der bis auf eine Spitze von 1,2 mm Länge in Glas eingeschmolzen war. Mit dieser Zelle zusammen war in denselben Stromkreis ein Silbervoltameter eingeschaltet. In Hinblick auf die folgenden Versuche wurde auch bei diesen Vorversuchen der Strom von einer zwanzigplattigen Toeplerschen Influenzmaschine geliefert, welche durch einen Elektromotor betrieben wurde. Es ergab sich vollkommen genügende Äquivalenz der gewogenen Silbermenge mit der durch Titration gemessenen Jodmenge, die an der Anode der Jodkaliumzelle abgeschieden wurde. Bei Beobachtung von etwas schwierigeren Vorsichtsmaßregeln wurde auch die äquivalente Kalimenge gefunden. Eine analoge Kontrolle wurde auch durch Vergleich einer Zinkjodidzelle¹⁾ mit der Jodkaliumzelle ausgeführt.

Bei den definitiven Versuchen wurde die Platindrahtspitze aus der Flüssigkeit herausgezogen, so daß die Entladung einen $1-6\frac{1}{2}$ mm langen Weg durch die Gas- bez. Dampfschicht von der Elektrode zur Flüssigkeit zurücklegen mußte. In denselben Stromkreis war immer ein Jodometer (l. c.) für gewöhnliche Elektrolyse eingeschaltet. Alle Leitungen mußten sorgfältig isoliert werden. Zunächst ergab sich, daß in der Zelle mit nicht eintauchender *Anode* unterhalb letzterer ebenfalls Jodabscheidung stattfand, welche aber die im Jodometer stark übertraf: z. B. in ersterer Zelle Jodmenge 30,1 ccm der Meßflüssigkeit gegen 2,4 ccm im Jodometer. Der Überschuß ergab sich ferner als wachsend mit wachsendem Abstand der

1) Vgl. Jodvoltameter von F. Kohlrausch, Leitfaden, 9. Aufl. p. 379. 1901.

Anode von der Flüssigkeitsoberfläche; er war auch vorhanden, wenn die Luft durch den Raum oberhalb der Anode durchgesogen wurde. Er war ferner auch vorhanden in einem Stickstoffstrom, im letzteren Falle aber geringer: 20,5 ccm gegen 4 ccm im Jodometer. Es schien also wahrscheinlich, daß die Bildung von Ozon und durch dieses veranlaßte Jodabscheidung bei dem Überschuß beteiligt war, daß aber außerdem auch der Wasserdampf durch Bildung von Wasserstoffsperoxyd oder der Stickstoff durch salpetrige Säure mit zu der überschüssigen Jodabscheidung beitrug.

Aus diesen Gründen wurde versucht, den Überschuß zu beseitigen, indem erstens ein kräftiger Wasserstoffstrom durch den Zwischenraum zwischen Anode und Jodkaliumlösung geblasen wurde, und indem zweitens durch Anbringung eines Diaphragmas aus Glas bez. Glimmer, welches auf der Unterseite von der Flüssigkeit benetzt wurde, auf der Oberseite trocken blieb, die Berührungsfläche zwischen Jodkaliumlösung und Dampfraum möglichst verkleinert wurde. Indem beide Maßregeln fortschreitend in verstärkter Weise zur Anwendung gebracht wurden, ergaben sich bei einer Reihe von aufeinander folgenden Versuchen für die Jodabscheidung in der Versuchszelle Zahlen, die immer näher gleich denjenigen im Jodometer wurden und schließlich innerhalb der Grenzen der tritrimetrischen Sicherheit mit diesen übereinstimmten. . . . *Es befolgt also die Jodabscheidung an der Grenze von Lösung und Dampf das Faradaysche Gesetz von den festen elektrolytischen Äquivalenten.*

Eine dieser Versuchsreihe analoge wurde ferner in der Art angestellt, daß mit derselben Versuchsanordnung und mit den nämlichen getroffenen Vorsichtsmaßregeln an Stelle der Anode die *Kathode* als die außerhalb des Elektrolyten befindliche Elektrode angewandt wurde. Es ergab sich auch hier vollkommene Äquivalenz der nach dem Faradayschen Gesetze zu erwartenden Kalilaugenmenge mit der im Voltmeter abgeschiedenen Jodmenge.

Für den Fall, daß sich die Anode außerhalb des Elektrolyten befand, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die negativ geladenen Jodanionen geben an dieser Grenzfläche ihre Ladungen an den Dampfraum ab und werden selbst

im elektrisch-neutralen Zustand abgeschieden. Ob die negativen Elementarquanten der Elektrizität in den Dampfraum hinein als freie Elektronen oder verbunden mit Atomgruppen (Atomionen) hineindringen, bleibt vorläufig dahingestellt, soll aber noch untersucht werden. Man kann sich vorstellen, daß diese negativen Ionen und die von der Anode ausgehenden positiven Ionen die Moleküle des Gases bez. Dampfes durch „Ionenstoß“¹⁾ weiter ionisieren. Von den so gebildeten Ionen tritt dann ein Teil zu anderen als den ursprünglichen, neutralen Verbindungen zusammen, z. B. zu Ozon, salpetriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd. Die Menge dieser Produkte ist nach diesen Vorstellungen um so größer zu erwarten, je größer der Weg ist, auf welchem die Ionisation durch Ionenstoß stattfindet, wie in der Tat gefunden (s. oben). Der Überschuß an negativen Ionen, der aus der Lösung in den Dampf eintritt, wird an der Anode elektrisch neutralisiert.

Wenn sich die Kathode außerhalb befindet, finden ganz analoge Beziehungen wie oben statt. Die von der Kathode ausgeschleuderten freien Elektronen würde man dann Kathodenstrahlen nennen. Nur kann in diesem Falle der positive Elektrizitätsübergang von Flüssigkeit zu Dampf gar nicht durch Elektronionen, sondern nur durch Atomionen bewirkt sein, wenn wenigstens freie positive Elektronen, die man bisher nicht kennt, überhaupt nicht existieren.

Während des Druckes meiner Dissertation erschienen die Arbeiten der Herren E. Warburg²⁾ und A. W. Gray³⁾, welche die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen behandeln. Ich bemerke von vornherein, daß die Verfasser dieser Arbeiten hinsichtlich der Ozonbildung, soweit auch ich sie in meiner Untersuchung berührt habe, zu keinen von den meinigen tatsächlich verschiedenen Resultaten kommen (vgl. auch meine Dissertation p. 21, 24 u. p. 25). Hr. E. Warburg verglich die Anzahl von Coulomb, die in seinen drei Versuchsreihen zur Erzeugung von einem Grammäquivalent Ozon

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 50. p. 279. 1900.

2) E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 11. Nov. 1903. p. 1011—1015; Ann. d. Phys. 13. p. 464. 1904.

3) A. W. Gray, l. c. p. 1016 ff. bez. p. 477.

verbraucht wurden, mit der zur elektrolytischen Abscheidung derselben Quantität nach dem Faradayschen Gesetz erforderlichen und fand, daß im letzteren Falle 193—1000 mal soviel Coulomb erforderlich waren. D. h. die Ozonbildung bei der Ausströmung aus Spitzen war stärker als nach dem Faradayschen Gesetz. Daraus zieht Hr. E. Warburg den Schluß, daß die Ozonbildung bei der Spitzenausströmung *nicht* auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruhe.

Bei meinen Versuchen wurde die Jodabscheidung durch Ozonbildung und ähnliche Produkte aus der Dampfstromstrecke (vgl. Dissertation p. 21 u. p. 25) gleichfalls bedeutend stärker gefunden, als dem Faradayschen Gesetze entsprechen würde. Dementsprechend habe auch ich sie nicht als durch direkte Elektrolyse, sondern als durch „Ionenstoß“ der in dem Dampfraum oberhalb des Elektrolyten vorhandenen Ionen gegen die Sauerstoffmoleküle entstanden angenommen (vgl. Dissert. p. 25).

Hr. E. Warburg nimmt die Ozonbildung bei der Spitzenausströmung als vielleicht durch die ozonisierende Wirkung der Kathodenstrahlen und der kurzweligen, ultravioletten Strahlen hervorgerufen an, die beide bei der stillen Entladung auftreten und die Ursache der Ozonbildung sein können. Was nun zunächst die ionisierende und ozonisierende Wirkung ultravioletten Lichtes betrifft, die zuerst von R. v. Helmholtz und F. Richarz¹⁾ vermutet wurde, damals gegen die Annahme der Zerstäubung durch Hrn. P. Lenard und M. Wolf²⁾, welche ionisierende und ozonisierende Wirkung dann aber später von anderen und von P. Lenard³⁾ selbst bewiesen wurde, so ist die ultraviolette Strahlung, die bei der Entladung auftritt, doch wohl als so entstanden zu denken, daß bei der Ionisation diejenigen Erschütterungen der Elementarquanten erfolgen, welche ultraviolette Strahlung hervorrufen. Insofern wäre dann die sekundäre Ionisation und Ozonisation durch ultraviolettes Licht eine Folge der primären Ionisation bei der Entladung, welche Ionisation aber auch direkt primär zur Ozonbildung führen kann.

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**. p. 186 bis 188. 1890.

2) P. Lenard u. M. Wolf, Wied. Ann. **37**. p. 447—451. 1889.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **1**. p. 486; **3**. p. 298. 1900.

Was zweitens die ozonisierende Wirkung der Kathodenstrahlen betrifft, so ist diese ein spezieller Fall und nur der Bezeichnung nach verschieden von der im vorstehenden angenommenen Ozonisation durch Ionenstoß. Denn die Kathodenstrahlen sind ja eine Art von Ionen, nämlich speziell freie negative Elektronen.

Die Möglichkeit des Zutreffens der Warburgschen Erklärung ist also teils als einer sekundären Folge der Ionisation ohne weiteres zuzugeben, teils stimmt sie mit der vorstehenden überein. Andererseits ist jedoch kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch primäre Ionisierung einiger Sauerstoffmolekülen und dann weiter sekundär der Ionenstoß gegen die Sauerstoffmoleküle an der Ozonerzeugung beteiligt sein solle. Vielleicht trifft sowohl die Warburgsche Heranziehung des ultravioletten Lichtes als die vorstehende Erklärung durch Ionisation und Ionenstoß im allgemeinsten Sinne gleichzeitig zu.

II. Der zweite untersuchte Fall knüpft an die von F. Richarz untersuchte, dem Leidenfrostschen *Phänomen* ähnliche Erscheinung an, daß bei großer Stromdichtigkeit eine elektrolytische Flüssigkeit *an der Elektrode* bis zum Verdampfen erhitzt wird,¹⁾ so daß sich um die Elektrode herum eine Dampfhülle bildet, und der Strom weiterhin, um von der Flüssigkeit zur Elektrode zu gelangen, diese Dampfhülle durchsetzen muß. Daß also hier eine Elektrolyse durch die Dampfhülle hindurch stattfindet, darauf hat Hr. F. Richarz²⁾ auch schon früher aufmerksam gemacht. Hr. W. Ziegler³⁾ hat durch Temperaturmessungen nachgewiesen, daß die Bildung der Dampfhülle in der Tat immer gerade dann eintritt, wenn der Siedepunkt erreicht ist. Dabei ist es gleichgültig, welches die Ursachen der starken Erhitzung der Flüssigkeit sind: Ob bloß die Stromwärme, oder auch Peltierwärme, auf welche Hr. F. Richarz⁴⁾

1) F. Richarz, Sitzungsber. Niederrhein. Ges. p. 84. Bonn 1890; Wied. Ann. 39. p. 281. 1890; 47. p. 579. 1892.

2) F. Richarz, Beibl. 15. p. 596. 1891.

3) W. Ziegler, Inaug.-Dissertation, Greifswald 1897; Wied. Ann. 63. p. 261. 1897.

4) F. Richarz, Wied. Ann. 63. p. 266. 1897.

ebenfalls schon hingewiesen hat. Bekanntlich liegt das erwähnte Phänomen den selbsttätigen elektrolytischen Stromunterbrechern zugrunde.

Mit einer Versuchsanordnung, welche in meiner Dissertation näher beschrieben ist, habe ich die aus 40 proz. *Schwefelsäure* abgeschiedenen elektrolytischen Produkte gemessen, wenn an einer der Elektroden *bei großer Stromdichtigkeit* das Phänomen erzeugt war. Es ergab sich jedesmal, daß an dieser Elektrode außer dem der normalen Elektrolyse entsprechenden Gase ein Überschuß entwickelt war, der nach den Untersuchungen von Wehnelt¹⁾ vermutlich aus Knallgas bestand. Um diesen zu beseitigen und die Menge des Restes bestimmen zu können, wurden in das obere Ende der Eudiometerröhre, in welcher das Gas aufgefangen wurde, zwei Platindrähte eingeschmolzen, die mit den Polen eines kleinen Induktoriums verbunden wurden. Wenn nach beendigter Elektrolyse die Entladungen des letzteren in Tätigkeit traten, fand zwar keine Explosion des Knallgasüberschusses statt; denn er war dazu zu stark verdünnt durch die Menge des normalen elektrolytischen Gases. Aber der Funkenstrom des Induktoriums verbrannte langsam das Knallgas.

Es wurden Versuche gemacht, sowohl wenn das Phänomen an der Anode als auch wenn es an der Kathode hervorgerufen war. Bei allen Versuchen ergab sich, daß durch die fortschreitende Beseitigung des Knallgasüberschusses die Gasvolumina an beiden Elektroden asymptotisch sich der Äquivalenz näherten; völlige Äquivalenz war nicht zu erwarten, da die Verbrennung des allerletzten Restes der Knallgasbeimischung nur außerordentlich langsam geschehen kann.

In meiner Dissertation p. 37 habe ich durch die starke Fluoreszenzerregung (auch durch eine Woodsche Platte hindurch) schon die starke Erzeugung von ultraviolettem Licht in der Dampfhülle der Elektrode nachgewiesen.

Eine interessante Beobachtung kann man häufig an der

1) A. Wehnelt, *Elektrotechn. Zeitschr.*, Heft 4. p. 76. 1899; Wied. Ann. 68. p. 232. 1899; A. Voller u. B. Walter, *Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen* 2. p. 181. 1898/99; Wied. Ann. 68. p. 526. 1899.

Elektrode machen, die von der Dampfhülle umgeben ist. An der Stelle, welche der Versuchsanordnung zufolge Sitz der größten Stromdichtigkeit und damit der stärksten Erhitzung ist, tritt von Zeit zu Zeit lebhafteres Leuchten auf, welches sich von dieser Stelle aus langsam längs des ganzen Drahtes fortpflanzt, um dann wieder für einige Zeit dem nur im Dunkeln gut erkennbaren, schwachen beständigen Leuchten der strom-durchflossenen Dampfhülle Platz zu machen. Vermutlich sind dies wohl Entzündungen des in der Dampfhülle gebildeten Knallgases.

Wir können die Versuche über die Elektrolyse der ver-dünnten Schwefelsäure bei großer Stromdichtigkeit ganz ähnlich deuten, wie die Versuche mit der Jodkaliumlösung. Es kann dabei aber gegenüber jenen der Unterschied vorhanden sein, daß die Neutralisierung der Flüssigkeitsionen nicht an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Dampf stattfände, sondern an der Metallelektrode selbst. Daß in dem Dampfraum um die Elektrode herum nicht bloß Wasserdampf vorhanden ist sondern Schwefelsäuredampf, riecht und sieht man an den entweichenden weißen Dämpfen, die besonders stark sind, wenn das Phänomen an der Anode hervorgerufen ist, an welcher also SO_4^- oder SO_4H -Ionen anzunehmen wären. Der Knallgasüberschuß ist als durch Ionisation durch „Ionenstoß“ entstanden zu denken (vgl. p. 577), analog der im ersten Teil besprochenen Bildung von Ozon etc.

Wenn nämlich die bei vorhandenem Phänomen in den Dampfraum gelangenden Säurerest- bez. Wasserstoff-Ionen infolge ihrer mitgeführten Wucht auf die Wasserdampfmoleküle auftreffen, so setzen sie nach Zertrümmerung derselben Knallgas in Freiheit.

Dieser Vorgang im Dampfraum ist als ein eigentlich elektrolytischer nicht zu betrachten.¹⁾ Nach Beseitigung des von ihm herrührenden Knallgasüberschusses zeigen nach meinen obigen Messungen die von dem eigentlichen elektrolytischen Prozeß herrührenden Sauerstoff- bez. Wasserstoffmengen ebenfalls wiederum Bestätigung des Faradayschen Gesetzes.

1) Prinzipiell ihm ganz ähnlich wäre übrigens die durch Radiumstrahlung hervorgerufene Dissoziation von Wasser.

Die galvanische Polarisation, welche das Äquivalent der Freiergieänderung darstellt, muß durch die Bildung eines Knallgasüberschusses vergrößert werden. Ihr Nachweis wird indessen durch die gleichzeitig stattfindenden Widerstandsänderungen der Zelle sehr erschwert sein.

An dieser Stelle möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß, wie Hr. E. Warburg¹⁾ zuerst fand, bei der Elektrolyse von verdünnter H_2SO_4 bei hoher Temperatur neben den normalen Abscheidungsprodukten Sauerstoff und Wasserstoff Schwefelbildung und Schwefelwasserstoffentwicklung auftreten.

A. Geuther²⁾, der eine Elektrolyse mit *konzentrierter* Schwefelsäure vornahm, erhielt ebenfalls neben Wasserstoff an der Kathode Schwefel. Auch er glaubt, diese Erscheinung dem Einflusse erhöhter Temperatur zuschreiben zu müssen.

Die vor kurzem von Hrn. E. Gehrcke³⁾ in dieser Hinsicht angestellten Versuche ergaben, daß bei der Elektrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unter gewissen Umständen neben den normalen Abscheidungsprodukten auch Schwefelwasserstoff, Schwefel und schweflige Säure entstehen können.

Auch bei meinen oben beschriebenen Versuchen trat an der Elektrode, die das Phänomen zeigte, einerlei ob dieselbe Anode oder Kathode war, Abscheidung von Schwefel auf, der sich in Gestalt eines feinen, schmutziggelben Pulvers am Boden des elektrolytischen Behälters absetzte.

Die Abscheidungen von Schwefel bez. Schwefelwasserstoff sind vielleicht wie der oben erwähnte Knallgasüberschuß infolge des Ionenstoßes im Dampfraum entstanden, wenn dort, wie wahrscheinlich, Schwefelsäuredampf vorhanden ist.

Zwischen den Versuchen von Hrn. Gehrcke und den von mir angestellten besteht insofern ein wesentlicher Unterschied, als Hr. Gehrcke mit sehr geringen Stromintensitäten (etliche Tausendstel von Amp.) experimentierte, während meine Ver-

1) E. Warburg, Pogg. Ann. 135. p. 114—120. 1868.

2) A. Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. 109. p. 129—135. 1859.

3) E. Gehrcke, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 5. Nr. 15. 1903; ausgegeben am 15. August, am gleichen Tage wie der Bericht über den Vortrag von F. Richarz; s. oben p. 574.

suche mit verhältnismäßig großen Stromintensitäten (ca. 1 bis 2 Amp.) ausgeführt wurden. Auch sind die von Hrn. Gehrcke erhaltenen Schwefelabscheidungen in abetracht der geringen Stromstärke relativ bei weitem größer als die von mir bei großer Stromintensität gefundenen. Bei meinen Versuchen waren daher die Schwefelmengen ganz unerheblich gegenüber den großen Mengen abgeschiedenen Knallgases, und meine Resultate werden keineswegs durch die geringe Schwefelabscheidung berührt.

(Eingegangen 2. Februar 1905.)

10. *Untersuchung*
*eines von Breithaupt und Sohn im Jahre 1903
gebauten Kathetometers; von Alfred Lotze.*

Im Auftrag von Hrn. Prof. Dr. Koch untersuchte ich Ende letzten Jahres ein von Breithaupt und Sohn für das Physikalische Institut der kgl. Technischen Hochschule in Stuttgart gebautes Kathetometer. Dasselbe hat im wesentlichen dieselbe Konstruktion wie das schon 1878 von Hrn. Gerland¹⁾ untersuchte, jedoch mit folgenden Verbesserungen: die zur Justierung des Prismas bestimmte Anlagelibelle ist mit einer Festklemmvorrichtung versehen, wodurch ein beim Anlegen auftretendes Verstellen unmöglich wird; die Mikrometerschraube an der Neigungsvorrichtung ist mit einer mikrometrischen Teilung versehen; ferner kann der Faden im Fernrohr mittels einer Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden, um eine feinere Einstellung des Fernrohres zu ermöglichen.

Zunächst prüfte ich die Kanten des Prismas, das dem Fernrohrschlitten als Führung dient, auf ihre Parallelität und Geradlinigkeit. Die hierbei angewandte Methode ist die von Hrn. Gerland: der Schlitten wurde frei sinken gelassen, von 5 zu 5 cm vorsichtig und leicht festgeklemmt und der Stand der Fernrohrlibelle abgelesen. Die Tabelle p. 585 gibt die Ablesungen von 13 Beobachtungsreihen wieder. In derselben sind nur die Einstellungen des rechten Endes der Libellenblase angegeben, da die Größe der Blase innerhalb der Fehlergrenze konstant blieb und hier ja nur die Änderungen ihrer Lage in Betracht kommen.

Zur weiteren Beurteilung der Tabelle sei noch bemerkt, daß einer Verschiebung der Libellenblase um einen Teilstrich eine Drehung des Fernrohres um ca. 18" entspricht. Die größte in der Tabelle auftretende Schwankung der Richtung des Fernrohres ist die, einer Verschiebung um 1,4 Teilstriche entsprechende, von ca. 25". Hieraus würde bei Nichtberück-

1) E. Gerland, Wied. Ann. 4. p. 299. 1878.

Ab- gelese- ne Skalen- punkte	Stand der Fernrohrlibelle										Mittelwert
	0	3,7	3,7	3,6	3,7	3,7	3,6	3,6	3,5	3,6	
5	3,6	3,7	3,6	3,7	3,7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,63 ± 0,01
10	3,7	3,9	3,8	3,8	3,8	3,7	3,7	3,7	3,8	3,7	3,75 ± 0,02
15	3,8	4,0	3,9	3,9	3,9	4,0	3,9	3,8	3,7	3,8	3,86 ± 0,02
20	3,9	4,1	3,9	4,0	4,0	4,0	3,9	3,8	3,9	3,8	3,96 ± 0,02
25	3,9	4,1	4,0	4,0	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0 ± 0,02
30	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2	4,3	4,25 ± 0,02
35	4,3	4,4	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,3	4,2	4,5	4,29 ± 0,03
40	4,2	4,4	4,3	4,3	4,3	4,3	4,4	4,2	4,3	4,4	4,32 ± 0,03
45	4,3	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,3	4,3	4,5	4,38 ± 0,02
50	4,2	4,4	4,3	4,4	4,4	4,5	4,6	4,4	4,4	4,6	4,40 ± 0,03
55	4,2	4,5	4,5	4,5	4,6	4,6	4,6	4,4	4,4	4,6	4,48 ± 0,03
60	4,1	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,6	4,4	4,3	4,4	4,39 ± 0,03
65	4,1	4,3	4,3	4,5	4,5	4,5	4,5	4,4	4,3	4,5	4,38 ± 0,03
70	4,2	4,4	4,4	4,5	4,6	4,6	4,6	4,4	4,4	4,6	4,46 ± 0,03
75	4,3	4,5	4,6	4,6	4,7	4,7	4,5	4,5	4,6	4,6	4,56 ± 0,03
80	4,4	4,7	4,7	4,8	4,8	4,9	4,7	4,7	4,7	4,7	4,72 ± 0,03
85	4,4	4,8	4,8	4,8	4,8	4,9	4,7	4,8	4,7	4,8	4,78 ± 0,04
90	4,4	4,7	4,8	4,7	4,7	4,7	4,8	4,7	4,7	4,8	4,72 ± 0,03
95	4,2	4,5	4,6	4,6	4,7	4,7	4,7	4,5	4,4	4,6	4,55 ± 0,04
100	4,3	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8	4,6	4,6	4,7	4,65 ± 0,03

sichtigung des Libellenstandes ein Maximallängenfehler von 0,25 mm folgen, wenn die zu messende Länge in 2 m Abstand vom Fernrohr sich befindet. Da jedoch der Stand der Fernrohrlibelle auf 0,1 Teilstriche genau abgelesen werden kann, so wird unter obigen Umständen, d. h. bei 2 m Abstand, und nach Anbringung der entsprechenden Korrektion die Längenmessung auf 0,02 mm genau.

Um nun den silbernen in das Prisma eingelassenen Maßstab selbst zu prüfen, wurde ähnlich wie bei der Kalibrierung eines Thermometers verfahren: Es wurde nämlich ein und dieselbe Länge parallel dem Maßstab verschoben und mit den entsprechenden Stücken des Maßstabes verglichen. Hierzu diente ein Glasmaßstab, ebenfalls von Breithaupt und Sohn, auf dem im Abstand von ca. 5 cm zwei feine Striche eingeritzt waren. Derselbe wurde an dem Schlitten eines zweiten Kathetometers befestigt und dem zu prüfenden Maßstab parallel (d. h. vertikal) gestellt. Dann wurde der Glasmaßstab durch Verschieben des Schlittens, an dem er befestigt war, nacheinander angenähert in die Lage 0—5, 5—10, 10—15 cm etc. gebracht, das Fernrohr des zu prüfenden Kathetometers auf die beiden Striche eingestellt und die beiden Stellungen seines Schlittens am Maßstab abgelesen. Der Maßstab selbst ist in Millimeter geteilt, während der Nonius auf 24 Teilstriche des Maßstabes 25 solche hat, so daß direkt nur auf 0,04 mm abgelesen werden kann. Zur genaueren Einstellung dient das schon erwähnte Okularmikrometer des Fernrohres: Dasselbe trägt einen senkrechten Schlitten mit verschiebbarem horizontalen Faden und eine Schraube mit einer Trommel, die mit einer Teilung versehen ist. Ist der 0,04 mm angebende Nonius auf der Hauptskale eingestellt und abgelesen, aber der genaue Einstellungspunkt (des Objektes) noch nicht ganz erreicht, so wird der verschiebbare Faden mit der Trommel eingestellt und die Differenz an letzterer abgelesen. Auf diese Weise können noch 0,01 mm abgelesen werden. Die Entfernung des Glasmaßstabes vom Fernrohrobjektiv betrug 20 cm.¹⁾ Die größte Schwankung der Libellenblase zwischen zwei solchen

1) Dem Instrument sind drei Objektivlinsen beigegeben: für 20 cm, 50 cm und für sehr große Gegenstandsweite.

Stand des Schlittens in cm			Summe der drei Differenzen	Mittlere Differenz
0,015	0,016	0,017		
5,018	5,018	5,017	15,005	5,002
5,025	5,026	5,026		
10,024	10,026	10,026	14,999	5,000
10,027	10,027	10,027		
15,028	15,028	15,028	15,003	5,001
15,023	15,024	15,023		
20,026	20,027	20,026	15,009	5,00?
20,022	20,022	20,023		
25,024	25,024	25,024	15,005	5,002
25,023	25,023	25,022		
30,025	30,024	30,024	15,005	5,002
30,023	30,025	30,024		
35,025	35,024	35,025	15,002	5,001
35,022	35,024	35,023		
40,026	40,025	40,026	15,008	5,003
40,022	40,028	40,023		
45,025	45,025	45,023	15,005	5,002
45,027	45,026	45,027		
50,027	50,028	50,027	15,002	5,001
50,025	50,026	50,027		
55,029	55,029	55,028	15,008	5,003
55,025	55,024	55,024		
60,025	60,025	60,024	15,001	5,000
60,021	60,021	60,021		
65,022	65,022	65,022	15,003	5,001
65,019	65,019	65,018		
70,019	70,019	70,020	15,002	5,001
69,998	70,000	69,999		
75,001	75,000	75,001	15,005	5,002
75,012	75,010	75,010		
80,010	80,010	80,012	15,000	5,000
80,011	80,012	80,011		
85,013	85,015	85,015	15,009	5,003
85,008	85,009	85,009		
90,009	90,008	90,009	15,000	5,000
90,007	90,008	90,008		
95,007	95,007	95,007	14,998	4,999
95,006	95,007	95,006		
100,008	100,009	100,008	15,006	5,002

zusammengehörigen Einstellungen, im Abstand von ca. 5 cm voneinander, betrug 0,2 Teilstriche, was bei der geringen Entfernung des Glasmaßstabes nur einen Fehler von 0,004 mm in der zu messenden Länge zur Folge hat, der für die Tabelle auf p. 587 vernachlässigt werden kann. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, schwankt die Länge des Glasmaßstabes, ausgedrückt in Teilen des Kathetometermaßstabes, von 4,999 bis 5,003 cm. Nimmt man den Mittelwert 5,001 cm, so weichen die übrigen Werte hiervon nur um höchstens $\pm 0,02$ mm ab. Deshalb ist von der Aufstellung einer Korrektionstabelle Abstand genommen worden, weil ja diese Abweichungen die Fehlergrenze nicht überschreiten. Eine Bestimmung der absoluten Länge des Kathetometermaßstabes konnte ich nicht ausführen, da mir ein geeichtes Metermaß nicht zur Verfügung stand.

Aus diesen Messungen ist wohl ersichtlich, daß das Instrument allen Anforderungen, die man an dasselbe stellen kann, durchaus Genüge leistet.

Stuttgart, Physikal. Institut, Januar 1905.

(Eingegangen 1. Februar 1905.)

**11. Zur Theorie der Strahlung
in bewegten Körpern. Berichtigung;
von Fritz Hasenöhrl.**

Ich habe in einer kürzlich erschienenen Arbeit gleichen Titels¹⁾ den Begriff einer scheinbaren Masse der Hohlraumstrahlung aufgestellt und als Wert derselben die Größe

$$\frac{8}{3} \frac{h \varepsilon_0}{c^3}$$

angegeben²⁾, worin $h \varepsilon_0$ der Betrag der im ruhenden Hohlraum enthaltenen Strahlungsenergie, c die Lichtgeschwindigkeit ist. Und zwar war dieser Wert nur bei Vernachlässigung von Größen von der Ordnung β^4 an gültig.

Nun hat Hr. M. Abraham die Liebenswürdigkeit gehabt, mir brieflich eine neue Methode zur Berechnung dieser Masse mitzuteilen, welche jedoch ein anderes Resultat liefert.

Ich gebe die einfache Methode des Hrn. Abraham hier, mit dessen Erlaubnis, an, wobei ich die Bezeichnungsweise meiner zitierten Arbeit verwende. Die totale relative Strahlung ist im bewegten Hohlraum durch

$$2\pi i \sin \psi d\psi = 2\pi i_0 \frac{c}{c' \cos \alpha} \sin \psi d\psi$$

gegeben.³⁾ Es entspricht derselben eine absolute Strahlung

$$(1) \quad 2\pi i_0 \left(\frac{c}{c'} \right)^4 \sin \varphi d\varphi.$$

Nun ist nach Hrn. Abraham die Dichte der elektromagnetischen *Bewegungsgröße* gleich der absoluten Strahlung dividiert durch c^2 .⁴⁾ Wollen wir daher die gesamte in die

1) F. Hasenöhrl, Ann. d. Phys. 15. p. 344. 1904.

2) l. c. p. 363. Gleichung (32).

3) l. c. p. 355. Gleichung (25).

4) l. c. p. 350. Gleichung (10).

5) M. Abraham, Ann. d. Phys. 14. p. 244. 1904.

Bewegungsrichtung des Systems fallende, im Hohlraum enthaltene elektromagnetische Bewegungsgröße berechnen, haben wir den Ausdruck (1) mit $\cos \varphi$ zu multiplizieren, bezüglich φ von 0 bis π zu integrieren und das Resultat mit dem Volumen des Hohlraumes h zu multiplizieren. Setzen wir noch für c' seinen Wert¹⁾ ein, so wird die Bewegungsgröße

$$\begin{aligned} G &= \frac{2\pi i_0}{c^2} h \int_0^\pi \frac{\sin \varphi \cos \varphi d\varphi}{(1 + \beta^2 - 2\beta \cos \varphi)^2} \\ &= \frac{\epsilon_0 h}{c} \left(\frac{1}{2\beta} \frac{1 + \beta^2}{(1 - \beta^2)^2} - \frac{1}{4\beta^2} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right). \end{aligned}$$

Nun ist die longitudinale elektromagnetische Masse durch $\frac{1}{e} \frac{dG}{d\beta}$ gegeben²⁾; also wird dieselbe, bei Vernachlässigung der höheren Glieder, gleich

$$\frac{4}{3} \frac{h \epsilon_0}{c^2}.$$

Es ist dies genau die Hälfte des von mir angegebenen Wertes.

Nachdem vergebens nach einem prinzipiellen Unterschied gesucht worden war, fand ich, daß diese Differenz von einem Rechenfehler herrührt, den ich leider in meiner Arbeit begangen habe. Auf p. 362, Zeile 6 von oben soll nicht

$$\frac{2\beta_1}{c^2(1-\beta_1^2)^2} \int_0^{\pi/2} \dots \text{ stehen, sondern } \frac{4\beta_1}{c^2(1-\beta_1^2)^2} \int_0^{\pi/2} \dots,$$

daher ist die bei Beschleunigung des Systems um δ_r von den Wänden des Hohlraumes aufgenommene Wärme

$$Q = h \epsilon_0 \left(z_1 - 2\delta \beta \frac{\partial z_1}{\partial \beta} \right);$$

da ferner die Wände indessen die Wärme $h \epsilon_0 z_1$ abgegeben haben, können wir sagen, daß die Wände des Hohlraums bei der Beschleunigung um δ_r in Summe die Wärme

$$2 h \epsilon_0 \delta \beta \frac{\partial z}{\partial \beta} = 2 h \epsilon_0 \delta z$$

abgegeben haben.

1) F. Hasenöhrl, l. c. p. 347. Gleichung (1).

2) M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. p. 150. (Gl. 16a) 1903.

Daher stammt von der gesamten strahlenden Energie im bewegten Hohlraume:

$$h \varepsilon_0 (1 - \beta^2)^{-2} \quad (= h \varepsilon_0 (\varkappa + \tau))$$

der Betrag $(2\varkappa - 1)$, also

$$h \varepsilon_0 \left(\frac{\beta^2}{1 - \beta^2} + \frac{1}{2\beta} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right) = \varkappa' h \varepsilon_0$$

aus dem Wärmeverrat der Wände, während der Betrag

$$h \varepsilon_0 ((1 - \beta)^{-2} - \varkappa') = h \varepsilon_0 \left(\frac{1 - \beta^2 + \beta^4}{(1 - \beta^2)^2} - \frac{1}{2\beta} \log \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right) = \tau' h \varepsilon_0$$

aus Arbeit gewonnen ist.

Dieses Resultat stimmt nun vollkommen mit dem des Hrn. Abraham überein. Denn die Arbeit, die aufgebraucht wurde, um das System auf eine bestimmte Geschwindigkeit zu bringen, berechnet sich aus der Bewegungsgröße durch

$$\int w dt \frac{dG}{dt} = \int_0^\beta w d\beta \frac{dG}{d\beta};$$

setzt man hierin für G seinen Wert ein, so liefert die Integration in der Tat den Wert $h \varepsilon_0 \tau'$.

Vernachlässigt man Größen von der Ordnung β^4 an, so ist

$$\varkappa' = 1 + \frac{4}{3} \beta^2,$$

$$\tau' = -\frac{2}{3} \beta^2.$$

(Diese Werte beziehen sich auf quasistationäre, reversible Geschwindigkeitsänderungen; bei plötzlicher Beschleunigung des Systems muß die doppelte Arbeit geleistet werden. In letzterem Falle erhält man also für die scheinbare Masse $\frac{8}{3} \frac{\varepsilon_0}{c^2}$; die diesbezügliche Berechnung, die ich in einer früheren Arbeit¹⁾ durchgeführt habe, ist vom erwähnten Rechenfehler frei. Doch ist der Begriff einer scheinbaren Masse wohl auf quasistationäre Bewegungen zu beschränken).

Die folgenden thermodynamischen Überlegungen bleiben prinzipiell unverändert; nur muß eben jetzt unter \varkappa der be-

1) F. Hasenöhrl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, IIa. 113. p. 1039. 1904.

richtigte Wert α' verstanden werden. Man kommt aber jetzt zur Lösung des sich ergebenden Widerspruches mit dem zweiten Hauptsatze nicht allein mit der Kontraktionshypothese von Lorentz und Fitzgerald aus, sondern man müßte etwa noch die Hypothese hinzufügen, daß das wahre Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers explizit von der Bewegung, und zwar durch den Faktor $1 - \frac{2}{3} \beta^2$ abhängt, eine Hypothese, deren Möglichkeit ich bereits in der erwähnten Arbeit ins Auge gefaßt hatte.

Nimmt man allgemein an, daß infolge der Bewegung die Dimensionen der Materie (in der Bewegungsrichtung) mit λ , das wahre Emissionsvermögen mit σ zu multiplizieren ist, so muß

$$\lambda^{-\frac{3}{4}} \cdot \sigma^{-1} = 1 + \frac{4}{3} \beta^2$$

sein.

Wien, im Jänner 1905.

(Eingegangen 26. Januar 1905.)

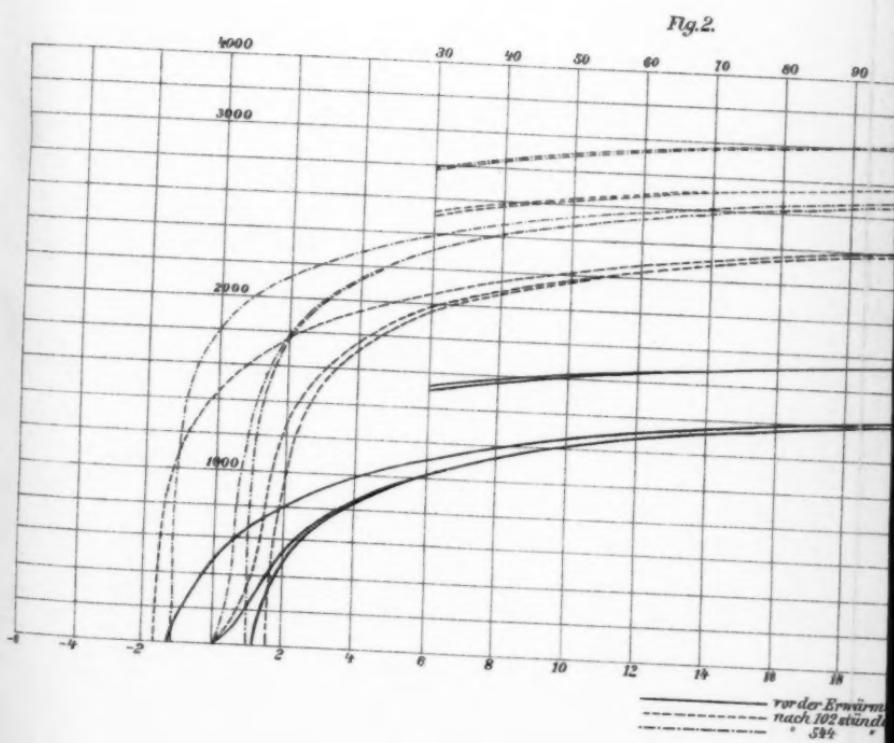
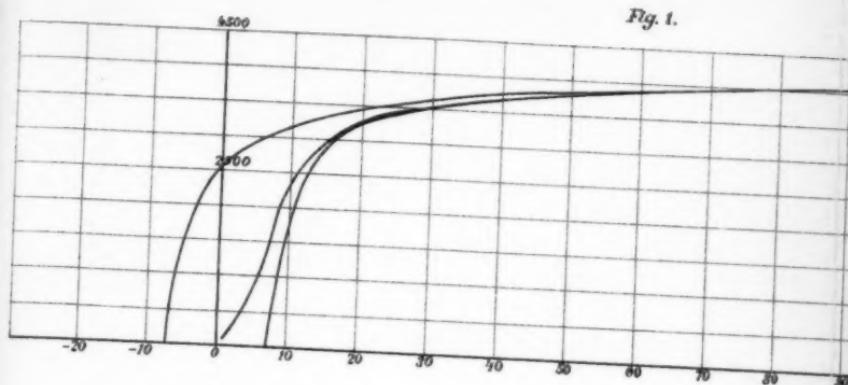
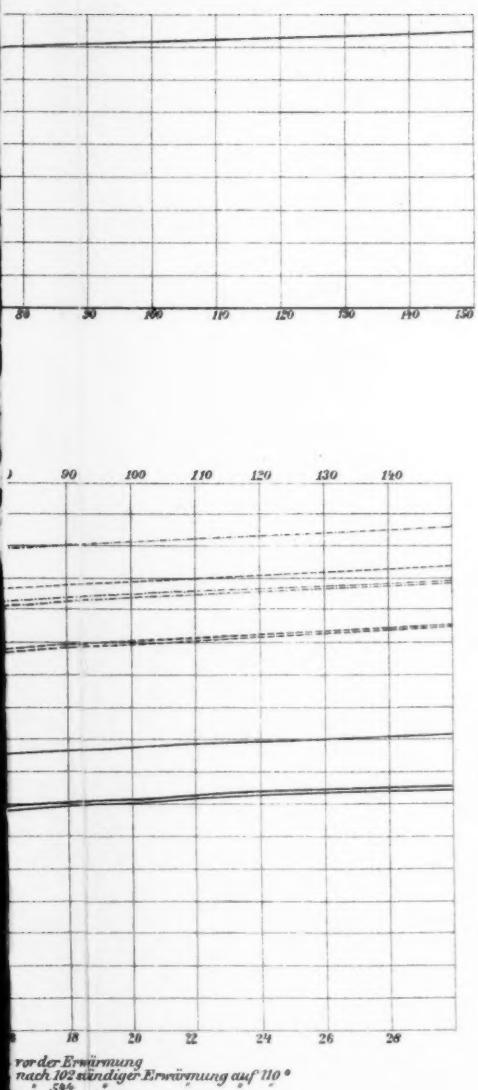
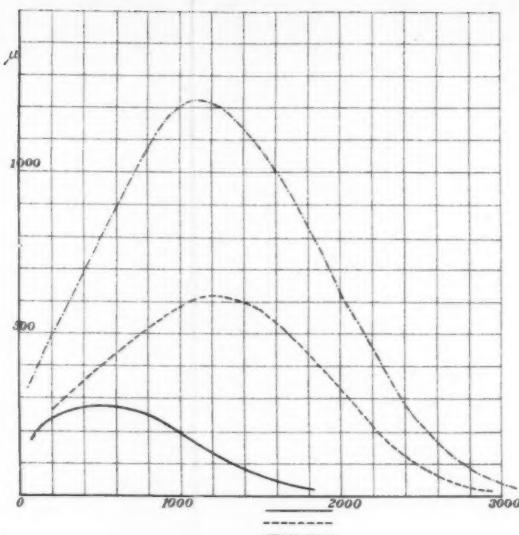
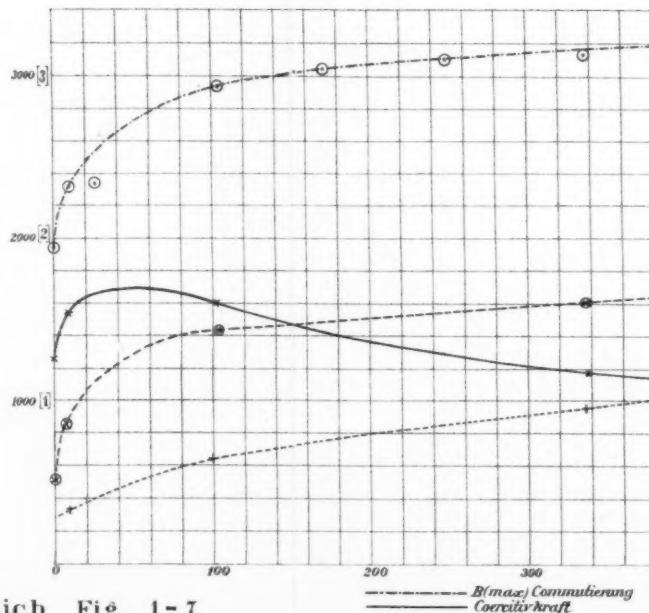


Fig. 3.



vor der Ermüdung
nach 102 stündiger Erwärmung auf 110°
51%



Gumlich Fig. 1-7.

Tafel VI.

Fig. 5.

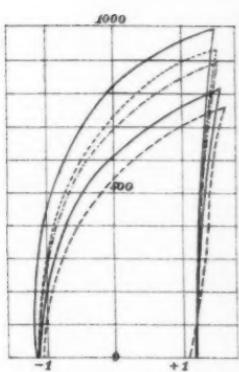


Fig. 6.

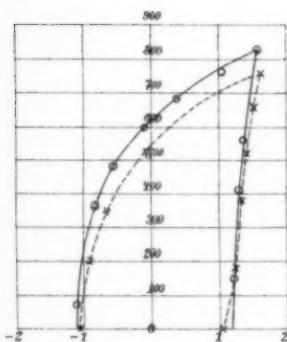


Fig. 4.

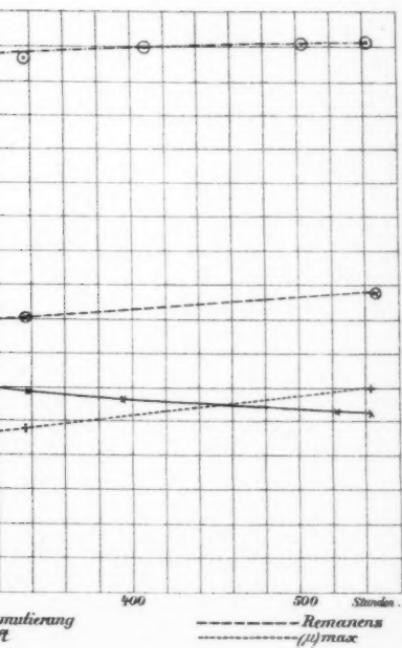


Fig. 7.

